

Amidrazone, Hydrazidine und Formazane: Hydrazin-basierte Liganden zur Darstellung flüchtiger Metallverbindungen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Wolf Schorn

aus

Neuss am Rhein

Marburg an der Lahn 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2008 bis Juli 2012 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 25.10.2012

Erstgutachter:	Prof. Dr. J. Sundermeyer
Zweitgutachter:	Prof. Dr. C. von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung:	30.10.2012
-----------------------------	------------

„Wenn ein Mensch sich nie widerspricht, dann muß das daher kommen, daß er nichts sagt.“

Miguel de Unamuno

Danksagung

Als erstes möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danken, vor allem dafür, dass trotz klarer Aufgabenstellung genug Platz für eigene Ideen war.

Desweiteren möchte ich den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. Carsten von Hänisch, Prof. Dr. Gerhard Hilt und Prof. Dr. Wolfgang Stolz für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit danken.

Dankend erwähnen möchte ich die Service-Abteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg, im Besonderen folgende Personen: Dr. Klaus Harms, Gertraud Geiseler, Radostan Riedel und Michael Marsch von der Kristallstrukturabteilung für das unermüdliche Herauspicken sogenannter „angelutschter Kartoffeln“; Gerd Häde und Klaus Pützer von der NMR-Abteilung für die Aufnahme von NMR-Spektren längst hydrolysierter Verbindungen; Jan Bamberger von der Massenspektrometrischen Abteilung für die Bereitstellung richtiger Ergebnisse; Markus Klein und Jörg Peilstöcker für die Möglichkeit, geborstene NMR-Röhrchen zurechtzuschleifen; Dem Studentenwerk Marburg dafür, dass es nicht möglich war, eine vernünftige Nahrungsmittelversorgung gerade am Wochenende zu gewährleisten.

Großer Dank gilt den Firmen H. C. STARCK und UMICORE, die mit ihren Diskussionen und großzügigen Sachspenden sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke herzlich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Sundermeyer, besonders folgenden Leuten: Jan Döring und Sascha Petrov, die mich in meinem Vertiefungspraktikum betreut haben; Daniel Gaess, als dessen Nachfolger ich mich sehe; Marion Stricker, Benjamin Oelkers und Nuri Cenap Abacılar für deren Freundschaft und die angenehmen Zeiten, die man auch ausserhalb des Fachbereiches haben konnte; Meinen Vertiefern; David Grosse-Hagenbrock, Irene Barth, Paul Kübler, Julius Kögel, Silas Böttger, Lars Finger, Fabian Schröder, Christian Prinzisky, Katrin Brakhage, Timo Gneuss und Axel Braam für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Für das Korrekturlesen möchte ich hier nochmals Marion Stricker, Benjamin Oelkers, Paul Kübler, Julius Kögel, Silas Böttger und Fabian Schröder danken.

Besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern sowie meinen beiden Geschwistern, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Doch die wichtigste Person ist meine Ehefrau, die mir den Rücken freigehalten hat und mir bisher eine wunderbare Tochter geboren hat.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Amidrazone, Hydrazidine und Formazane:
Hydrazin-basierte Liganden zur Darstellung flüchtiger Metallverbindungen**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Lebenslauf

Name: Wolf Schorn
 geboren am: 11.10.1981
 in: Neuss am Rhein
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: verheiratet

Hochschullaufbahn

2008 – 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich
 Chemie der Philipps-Universität Marburg,
 Arbeiten zur Promotion in der Arbeitsgruppe von
 Prof. Dr. J. Sundermeyer
 21.12.2007 Diplom in Chemie
 2002 – 2007 Chemiestudium an der Philipps-Universität
 Marburg

Zivildienst 2001 Gemeinnützige Werkstätten Neuss (GWN)

Schullaufbahn 31.05.2000 Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
 1991 – 2000 Quirinus-Gymnasium Neuss
 1988 – 1991 St. Andreas Grundschule Norf

Vorwort

Die folgende Arbeit ist in drei Teile gegliedert:

Im ersten Teil werden Komplexe mit Amidrazon- und Hydrazidin-Liganden beschrieben, im zweiten Teil folgen Beschreibungen von Komplexen mit Formazan-Liganden, die als oxidierte Form der Hydrazidine betrachtet werden können. Im dritten Teil werden die Ergebnisse der Umsetzungen von GaH_3 und GaMe_3 mit selenbasierten Liganden beschrieben.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sollen als Ausgangsstoffe für materialchemische Anwendungen wie die Beschichtung von Halbleiterbauelementen dienen. Da die Anwendungen auf verschiedenen physikalischen und technischen Prinzipien beruhen, besitzt jedes Kapitel eine eigene Einleitung, Zielsetzung und Diskussion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sowie Einheitlichkeit sind die experimentellen Details sowie die Literaturstellen jeweils in einem gemeinsamen Teil zusammengefasst worden.

Abkürzungsverzeichnis

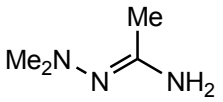
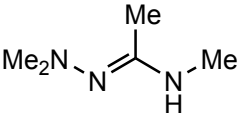
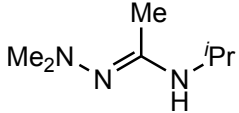
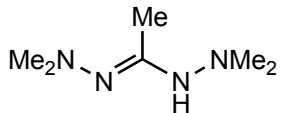
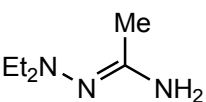
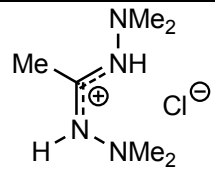
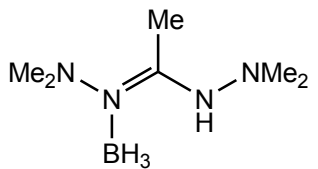
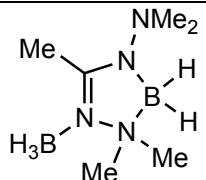
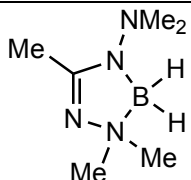
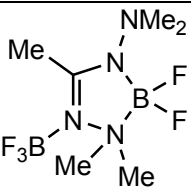
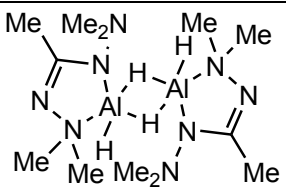
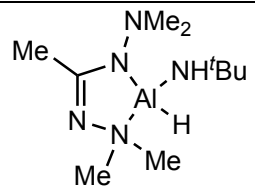
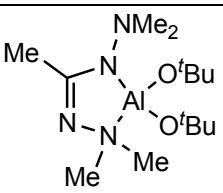
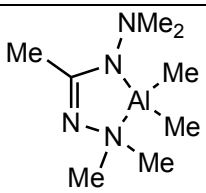
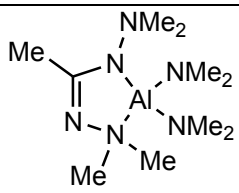
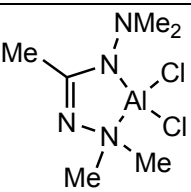
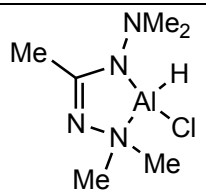
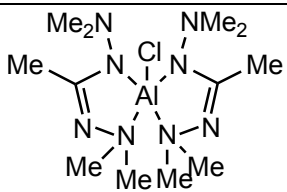
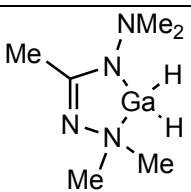
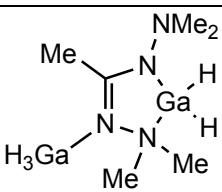
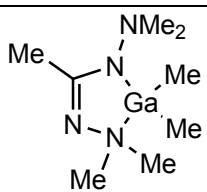
AACVD	:	<i>engl.</i> : Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition
Ac	:	Acetyl, $\text{CH}_3\text{CO}-$
acac	:	Acetylacetonat, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3^-$
ALD	:	Atomares Schichtenwachstum, <i>engl.</i> : Atomic Layer Deposition
^t Am	:	<i>tert</i> -Amyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Ar	:	aromatischer Substituent
b	:	barn, Einheit des Quadrupolmomentes und des Wirkungsquerschnittes eines Atomkerns. $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$.
bdma	:	<i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoacetamidat
Bn	:	Benzyl, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
ⁿ Bu	:	<i>n</i> -Butyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
^s Bu	:	<i>sec</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
^t Bu	:	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CCDC	:	Cambridge Crystal Data Centre
chin	:	Chinuclidin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$
Cp	:	Cyclopentadienid, C_5H_5^-
Cp*	:	Pentamethylcyclopentadienid, C_5Me_5^-
CVD	:	Chemische Gasphasenabscheidung, <i>engl.</i> : Chemical Vapour Deposition
DABCO	:	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Triethylendiamin), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
DAD	:	1,4-Diazabutadien
dama	:	<i>N</i> ,Dimethylamino- <i>N'</i> -methylacetamidat
dapa	:	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> - <i>iso</i> -propylacetamidat
DCM	:	Dichlormethan
DHPH	:	1,4-Dihydrazinophthalazin
Dip	:	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DLICVD	:	<i>engl.</i> : Direct Liquid Injection Chemical Vapour Deposition
DMAP	:	<i>para</i> - <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	:	1,2-Dimethoxyethan
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	:	2,6-Dimethylphenyl
dpf	:	1,5-Diphenylformazanid
EI	:	Elektronenstoßionisation
HR-EI-MS	:	Hochaufgelöste Elektronenstoßmassenspektrometrie, <i>engl.</i> : High Resolution Electron Impact Mass Spectrometry
ESI	:	Elektrospray-Ionisation
Et	:	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

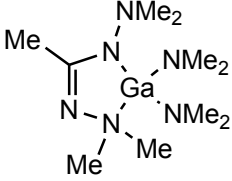
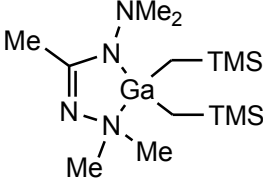
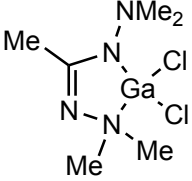
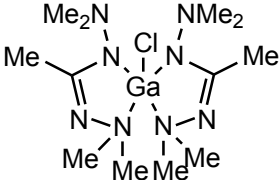
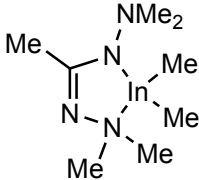
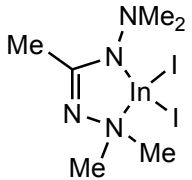
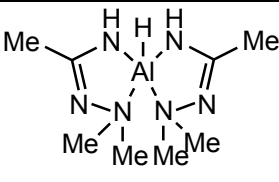
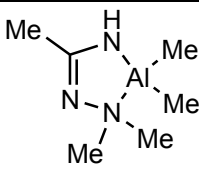
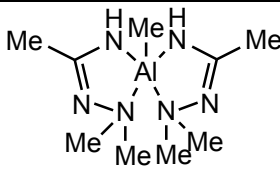
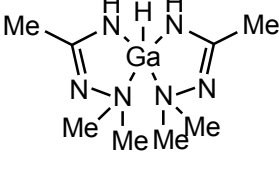
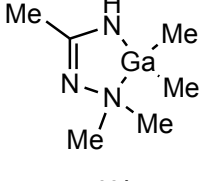
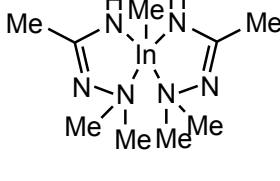
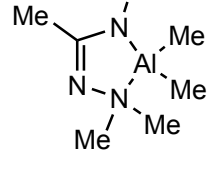
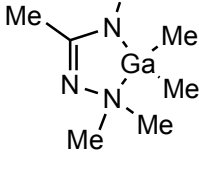
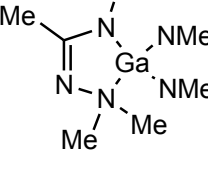
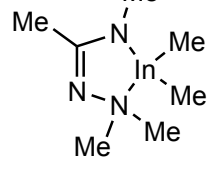
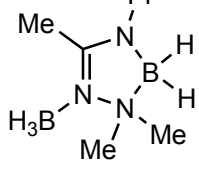
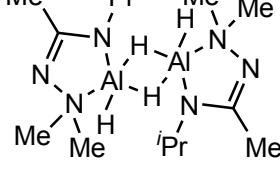
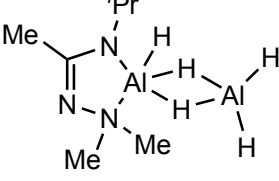
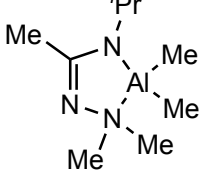
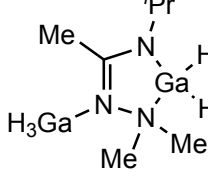
exc.	:	Überschuss, <i>engl.</i> : Excess
facac	:	1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3^-$
Hbdma	:	<i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoacetamidin
Hdama	:	<i>N</i> ,Dimethylamino- <i>N'</i> -methylacetamidin
Hdapa	:	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> - <i>iso</i> -propylacetamidin
Hdpf	:	1,5-Diphenylformazan
¹ Hex	:	Cyclohexyl, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_5$
Hmdma	:	<i>N</i> -Dimethylaminoacetamidinat
H ₂ mdma	:	<i>N</i> -Dimethylaminoacetamidin
HMDS	:	Hexamethyldisilazid, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$
HTAG	:	<i>N,N',N''</i> -Triaminoguanidin
Htpf	:	1,3,5-Triphenylformazan
IR	:	Infrarot
LACVD	:	Chemische Gasphasenabscheidung mit photonischer Anregung, <i>engl.</i> : Laser-Assisted Chemical Vapour Deposition
LED	:	Leuchtdiode, <i>engl.</i> : Light Emitting Diode
MAO	:	Methylaluminoxan, Summenformel: $[\text{MeAlO}]_n$
Me	:	Methyl, $-\text{CH}_3$
Mes	:	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MS	:	Massenspektrometrie
NHC	:	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	:	Kernspinresonanz, <i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance
Nu	:	nukleophiles Teilchen
PACVD	:	plasmabasierte Gasphasenabscheidung, <i>engl.</i> : Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition
Ph	:	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
ppm	:	Einheit der chemischen Verschiebung der Kernspinresonanzspektroskopie, <i>engl.</i> : parts per million
ⁱ Pr	:	<i>iso</i> -Propyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
ⁿ Pr	:	<i>n</i> -Propyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
PVD	:	Physikalische Gasphasenabscheidung, <i>engl.</i> : Physical Vapour Deposition
Py	:	Pyridin
R	:	organischer Substituent
r_{cub}	:	Ionenradius in kubischer Koordination
r_{okt}	:	Ionenradius in oktaedrischer Koordination
RPD	:	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	:	Raumtemperatur
r_{tet}	:	Ionenradius in tetraedrischer Koordination
SSP	:	Einkomponenten-Präkursor, <i>engl.</i> : Single Source Precursor

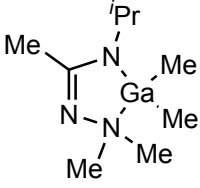
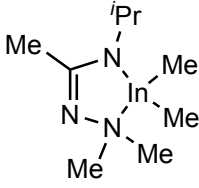
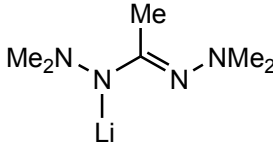
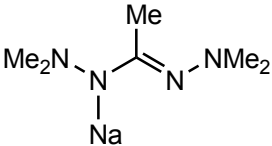
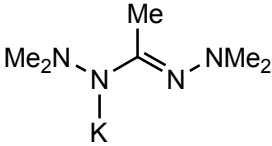
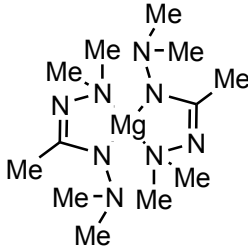
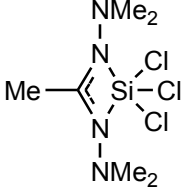
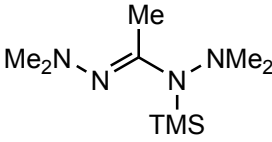
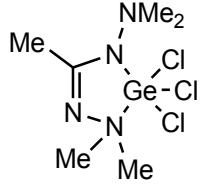
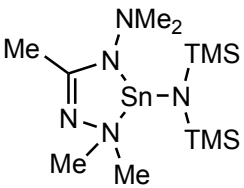
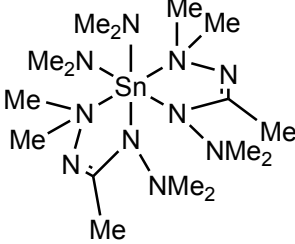
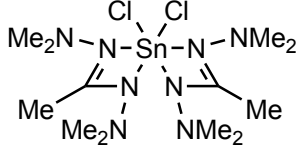
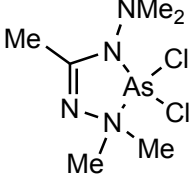
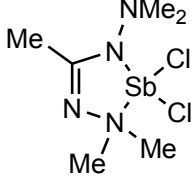
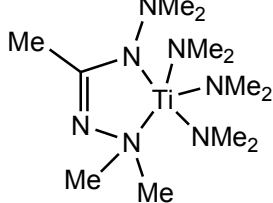
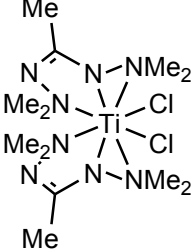
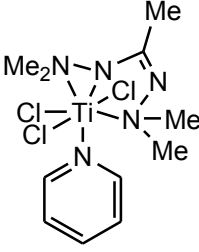
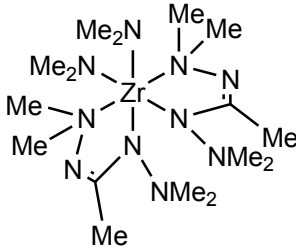
TBS	:	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl, $-\text{Si}\{\text{C}(\text{CH}_3)_3\}(\text{CH}_3)_2$
THF	:	Tetrahydrofuran
TMEDA	:	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenediamin
TMS	:	Trimethylsilyl, $-\text{SiMe}_3$
Tol	:	Toluol
tpf	:	1,3,5-Triphenylformazanid
TPT	:	2,3,5-Triphenyltetrazolium
Ts	:	Tosyl, <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$
X	:	anorganischer Substituent

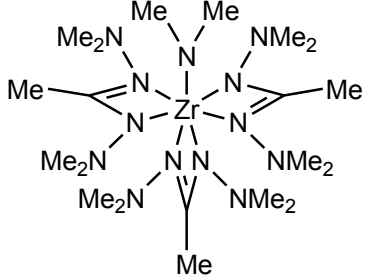

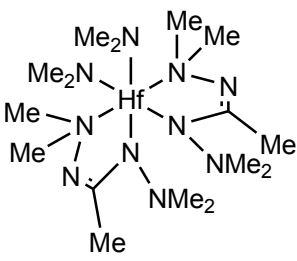
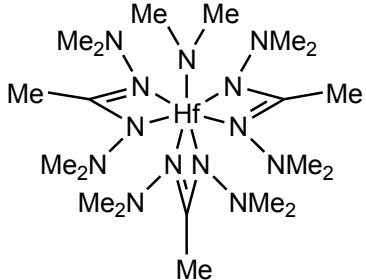
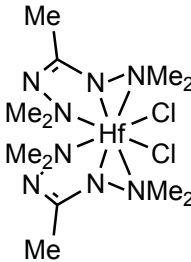
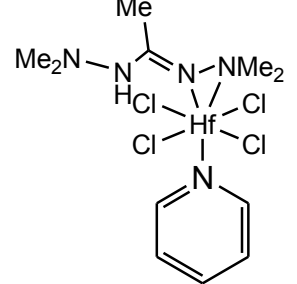
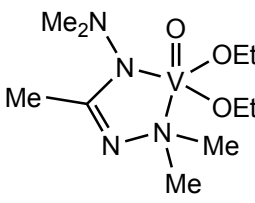
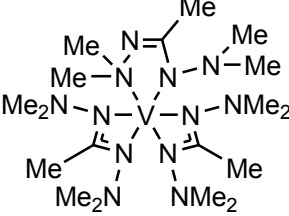
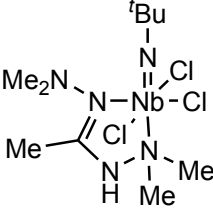
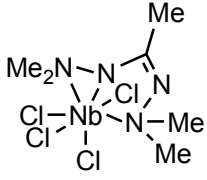
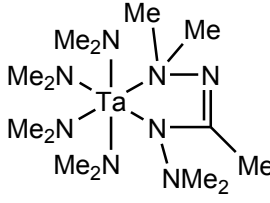
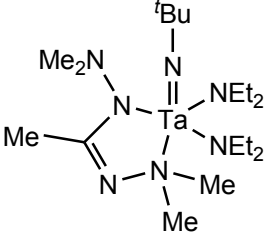
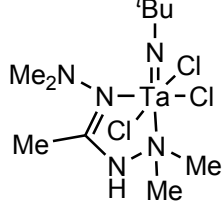
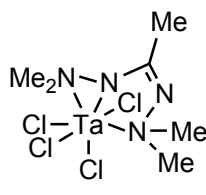
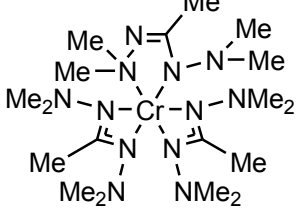
Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen.

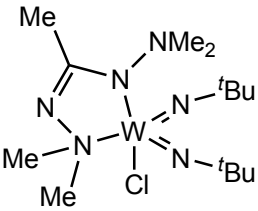
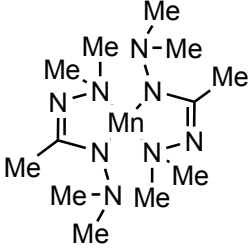
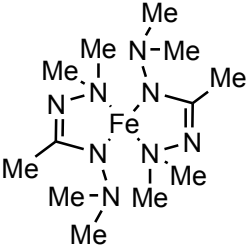
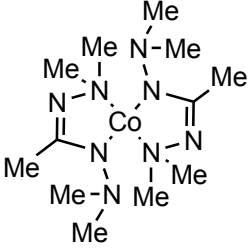
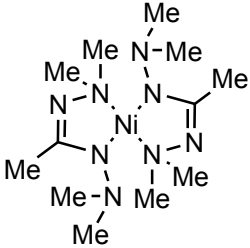
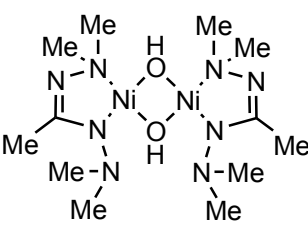
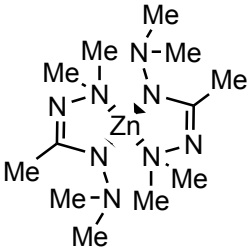
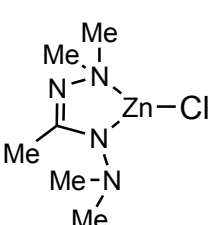
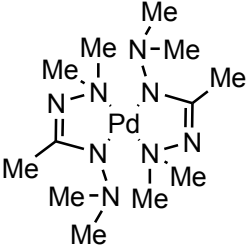
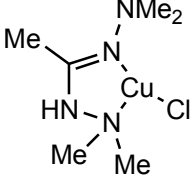
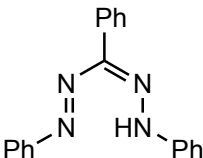
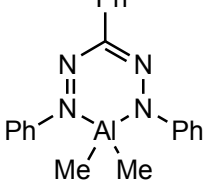
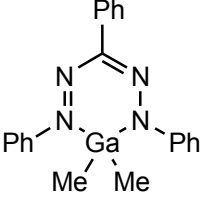
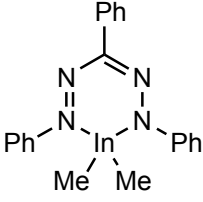
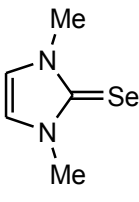
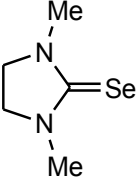
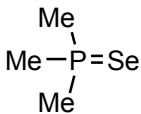
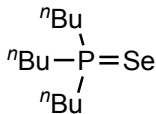
* markiert Verbindungen, die zum ersten Mal beschrieben werden

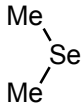
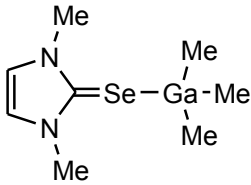
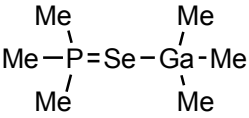
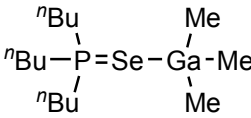
 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3*</p>
 <p>4</p>	 <p>5</p>	 <p>6*</p>
 <p>7*</p>	 <p>8*</p>	 <p>9*</p>
 <p>10*</p>	 <p>11*</p>	 <p>12*</p>
 <p>13*</p>	 <p>14*</p>	 <p>15*</p>
 <p>16*</p>	 <p>17*</p>	 <p>18*</p>
 <p>19*</p>	 <p>20*</p>	 <p>21*</p>

 <p>22*</p>	 <p>23*</p>	 <p>24*</p>
 <p>25*</p>	 <p>26*</p>	 <p>27*</p>
 <p>28*</p>	 <p>29*</p>	 <p>30*</p>
 <p>31*</p>	 <p>32*</p>	 <p>33*</p>
 <p>34*</p>	 <p>35*</p>	 <p>36*</p>
 <p>37*</p>	 <p>38*</p>	 <p>39*</p>
 <p>40*</p>	 <p>41*</p>	 <p>42*</p>

 <p>43*</p>	 <p>44*</p>	 <p>45*</p>
 <p>46*</p>	 <p>47*</p>	 <p>48*</p>
 <p>49*</p>	 <p>50*</p>	 <p>51*</p>
 <p>52*</p>	 <p>53*</p>	 <p>54*</p>
 <p>55*</p>	 <p>56*</p>	 <p>57*</p>
 <p>58*</p>	 <p>59*</p>	 <p>60*</p>

 <p>61*</p>	 <p>62*</p>	 <p>63*</p>
 <p>64*</p>	 <p>65*</p>	 <p>66*</p>
 <p>67*</p>	 <p>68*</p>	 <p>69*</p>
 <p>70*</p>	 <p>71*</p>	 <p>72*</p>
 <p>73*</p>	 <p>74*</p>	 <p>75*</p>

 <p>76*</p>	 <p>77*</p>	 <p>78*</p>
 <p>79*</p>	 <p>80*</p>	 <p>81*</p>
 <p>82*</p>	 <p>83*</p>	 <p>84*</p>
 <p>85*</p>	 <p>86</p>	 <p>87*</p>
 <p>88*</p>	 <p>89*</p>	 <p>90</p>
 <p>91</p>	 <p>92</p>	 <p>93</p>

 <p>94</p>	 <p>95*</p>
 <p>96*</p>	 <p>97*</p>

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Erklärung.....	iii
Lebenslauf.....	v
Vorwort.....	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Übersicht über die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen.....	xiii
Inhaltsverzeichnis.....	xix

Teil I: Hydrazidinido- und Amidrazonido-Komplexe.....1

1 Einleitung	1
1.1 CVD-Prozesse	1
1.2 ALD-Prozesse	3
1.3 Verwendung von Reaktivgasen	4
1.4 CVD-/ALD-Präkursoren	5
1.4.1 Einkomponenten-Präkursoren	6
1.4.2 Liganddesign	7
1.4.3 Präkursor-Klassen	8
1.5 Amidrazone und Hydrazidine	21
1.5.1 Synthesen von Amidrazonen und Hydrazidinen	21
1.5.2 Synthese von Amidrazonido-Komplexen	23
1.5.3 Synthese von Hydrazidin- und Hydrazidinato-Komplexen	27
1.5.4 Weitere Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden	29
2 Zielsetzung	32
3 Synthese der Amidrazon- und Hydrazidin-Liganden	33
3.1 Beschreibung der Verbindung $\text{Me}_2\text{NNCMeNH}_2$ (1 , H_2mdma)	37
3.2 Beschreibung der Verbindung $(\text{Et}_2\text{NNCMeNH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 $\cdot\frac{1}{4}$ H_2O)	39
3.3 Beschreibung des <i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoacetamidinhydrochlorids (6)	42

4	Verbindungen der Gruppe 13 (B, Al, Ga, In)	45
4.1	Komplexe der Gruppe 13 (B, Al, Ga, In) mit dem Liganden <i>N,N'</i> -Bisdimethylacetamidinat (bdma)	51
4.1.1	Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7)	55
4.1.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (8)	57
4.1.3	Beschreibung der Verbindung $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (9)	61
4.1.4	Beschreibung der Verbindung $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (10)	62
4.1.5	Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (11)	65
4.1.6	Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (14), $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (21) und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (26)	68
4.1.7	Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (16) und $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (24)	75
4.1.8	Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ (18) und $[\text{Ga}(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ (25)	77
4.1.9	Beschreibung der Verbindung $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (19)	80
4.2	Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden <i>N</i> -Dimethylaminoacetamidinat (Hmdma)	89
4.2.1	Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (28)	90
4.2.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (30)	95
4.2.3	Beschreibung der Verbindung $[\text{Ga}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (31)	98
4.3	Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden <i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> -methylacetamidinat (dama)	101
4.3.1	Beschreibung der Verbindung $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}-\kappa\text{N}]$	101
4.3.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_n$ (37)	103
4.4	Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden <i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> -iso-propylacetamidinat (dapa)	107
4.4.1	Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (38)	108
4.4.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (39)	110
4.4.3	Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\text{AlH}_4)]$ (40) und $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (42)	114
4.4.4	Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (41), $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (43) und $[\text{In}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (44)	115
5	Komplexe weiterer Hauptgruppenelemente mit dem Liganden <i>N,N'</i>-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)	119
5.1	Komplexe der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe dem Liganden <i>N,N'</i> -Bisdimethylaminoacetamidin (bdma)	119

5.2	Komplexe der Gruppe 14 mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidin (bdma).....	121
5.2.1	Beschreibung der Verbindung [Si(bdma)Cl ₃] (49).....	123
5.2.2	Beschreibung der Verbindung TMS(bdma) (50).....	125
5.2.3	Beschreibung der Verbindung [Ge(bdma)Cl ₃] (51).....	127
5.2.4	Beschreibung der Verbindung [Sn(bdma)(HMDS)] (52).....	128
5.2.5	Beschreibung der Verbindungen [Sn(bdma) ₂ (NMe ₂) ₂] (53) und [Sn(bdma) ₂ Cl ₂] (54)	131
5.3	Komplexe der Gruppe 15 mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma).....	135
5.3.1	Beschreibung der Verbindungen [As(bdma)Cl ₂] (55) und [Sb(bdma)Cl ₂] (56).....	135
6	Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)	140
6.1	Komplexe der Gruppe 4 mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma).....	141
6.1.1	Beschreibung der Verbindung [Ti(bdma)(NMe ₂) ₃] (57).....	143
6.1.2	Beschreibung der Verbindungen [Ti(bdma) ₂ Cl ₂] (58), [Zr(bdma) ₂ Cl ₂] (62) und [Hf(bdma) ₂ Cl ₂] (65).....	144
6.1.3	Beschreibung der Verbindung [Ti(bdma)Cl ₃ py] (59).....	150
6.1.4	Beschreibung der Verbindung [HfCl ₄ (Hbdma)py] (66).....	152
6.2	Komplexe der Gruppe 5 mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)	155
6.2.1	Beschreibung der Verbindung [V(bdma) ₃] (68).....	156
6.2.2	Beschreibung der Verbindungen [Nb(bdma)Cl ₄] (81) und [Ta(bdma)Cl ₄] (82).....	159
6.2.3	Beschreibung der Verbindung [Ta(N ^t Bu)Cl ₃ (Hbdma)] (73).....	162
6.3	Komplexe der Gruppe 6 mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)	166
6.3.1	Beschreibung der Verbindung [Cr(bdma) ₃] (75)	167
6.4	Weitere Komplexe der 3d-Metall-Reihe mit dem Liganden N,N'-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)	169
6.4.1	Beschreibung der Verbindung [Fe(bdma) ₂] (78)	171
6.4.2	Beschreibungen der Verbindungen [Co(bdma) ₂] (79) und [Zn(bdma) ₂] (82) ...	173
6.4.3	Beschreibung der Verbindung [Ni(bdma) ₂] (80)	178

6.4.4	Beschreibung der Verbindung $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ (81)	182
6.4.5	Beschreibung der Verbindung $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (85) sowie der Versuche zur Darstellung analoger Silberverbindungen und von $[\text{Cu}(\text{bdma})_2]$	184
Teil II: Hauptgruppen-Formazanido-Komplexe		190
1	Einleitung	190
1.1	Formazane	190
1.2	Redoxchemie der Formazane	191
1.3	Photochemie der Formazane und ihre Verwendung	193
1.4	Derivatisierungen der Formazane	195
1.5	Koordinationschemie der Formazane	196
2	Zielsetzung	203
3	Ergebnisse	204
3.1	Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallamiden	205
3.2	Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit verschiedenen Übergangsmetallalkylverbindungen	205
3.3	Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallhalogeniden	205
3.3.1	Umsetzungen von neutralem 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallhalogeniden in Anwesenheit von Triethylamin	205
3.3.2	Umsetzungen von neutralem 1,3,5-Triphenylformazan mit starken Basen und Metallhalogeniden	205
3.4	Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit Gruppe 13-Alkyl-Verbindungen	206
3.4.1	Triphenylformazankomplexe des Aluminiums und Galliums	209
3.4.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (89)	212
Teil III: Selenhaltige Komplexe des Galliums		215
1	Einleitung	215
1.1	Solarzellen	215
1.1.1	CIGS-Solarzellen	217
1.1.2	Herstellung von CIGS-Modulen	218
1.1.3	Galliumselenid	220

1.2	Solarzellen-Fabrikation	221
1.2.1	Ink-Jet-Verfahren	221
1.2.2	CVD-Verfahren	222
2	Aufgabenstellung	226
3	Ergebnisse	227
3.1	Liganden	227
3.2	Umsetzungen der Selenliganden mit Gallan-Etherat $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)_n]$	228
3.3	Umsetzungen der Selenliganden mit Trimethylgallium	229
3.3.1	Beschreibung der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (95)	232
3.3.2	Beschreibung der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (96)	233
3.3.3	Beschreibung der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ (97)	238
Teil IV: Zusammenfassung		239
Teil V: Experimentalteil		258
1	Allgemeines	258
2	Analytische Methoden	258
2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	258
2.2	Infrarotspektroskopie (IR)	259
2.3	Massenspektrometrie (MS)	259
2.4	Elementaranalysen	259
3	Beschreibung der Synthesen	260
Teil V: Literaturverzeichnis		305
Teil VI: Kristallographischer Anhang		337
Anhang: Tabellarischer Überblick über die dargestellten Komplexe und deren Charakterisierungen.....		391

Teil I: Hydrazidinido- und Amidrazonido-Komplexe

1 Einleitung

1.1 CVD-Prozesse

Bereits 1965 stellte GORDON MOORE, einer der Gründer der INTEL CORPORATION, fest, dass alle zwölf Monate die Rechenkapazität¹ integrierter Schaltungen um 100 % zunimmt.^[1] Dieser Trend hat sich bis in die heutige Gegenwart gehalten, auch wenn die momentanen Verdopplungsraten auf 18 bis 24 Monate angewachsen sind.^[2] Um diese Entwicklung zu gewährleisten, müssen elektronische Bauteile in immer kleineren Dimensionen gefertigt werden. Grundvoraussetzung hierfür ist das Fertigen einheitlicher Leiter-, Halbleiter- und Dielektrikumsschichten im unteren Nanometer-Bereich. Gängige Verfahren sind hierbei die verschiedenen Dampfbeschichtungen, die je nach Prozessführung als PVD (*engl.* Physical Vapour Deposition, physikalische Gasphasenabscheidung) oder CVD (*engl.* Chemical Vapour Deposition, chemische Gasphasenabscheidung) bezeichnet werden und sich jeweils nochmals in weitere Unterarten einteilen lassen. Mittels dieser Dampfbeschichtungen ist es beispielsweise möglich, auf Werkzeugteilen mechanisch beständiges Titancarbonitrid (TiNC)^[3] oder auf Siliciumwafern Galliumphosphid^[4] für LEDs abzuscheiden. Der prinzipielle Unterschied liegt dabei in der Art und Weise, wie die Substanzen (Präkursoren), die später als Schichtelemente zu finden sind, in die Gasphase gebracht werden. Zur Anwendung in der PVD kommt dabei das Prinzip der Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt (*engl.*: to sputter: zerstäuben).^[5a] Dabei wird das zu beschichtende Element (Substrat) in der Nähe eines sogenannten Targets (*engl.*: Ziel) mit (zumeist) Edelgas-Ionen beschossen. Diese brechen aus dem Festkörperverband des Targets Ionen heraus, welche sich anschließend auf dem Substrat ablagern. Wird z. B. ein Target aus elementarem Titan diesem Ionenbombardement in einer N₂-Atmosphäre ausgesetzt, so kann auf einem Werkstück, z. B. auf einem Bohrkopf, TiN^[5b] als harte Keramiksicht abgeschieden werden. Weist das Substrat Oberflächenanisotropien auf, so kann dies dazu führen, dass die Oberfläche bei der PVD nicht gleichmäßig beschichtet wird, ähnlich einer nicht homogenen Beleuchtung schroffer Oberflächen aufgrund von Schattenwürfen. Für die Fertigung kleiner Halbleiterbauelemente werden deswegen Prozesse benötigt, die eine gleichmäßige und verlässliche Beschichtung im Nanometer-Bereich gewährleisten.

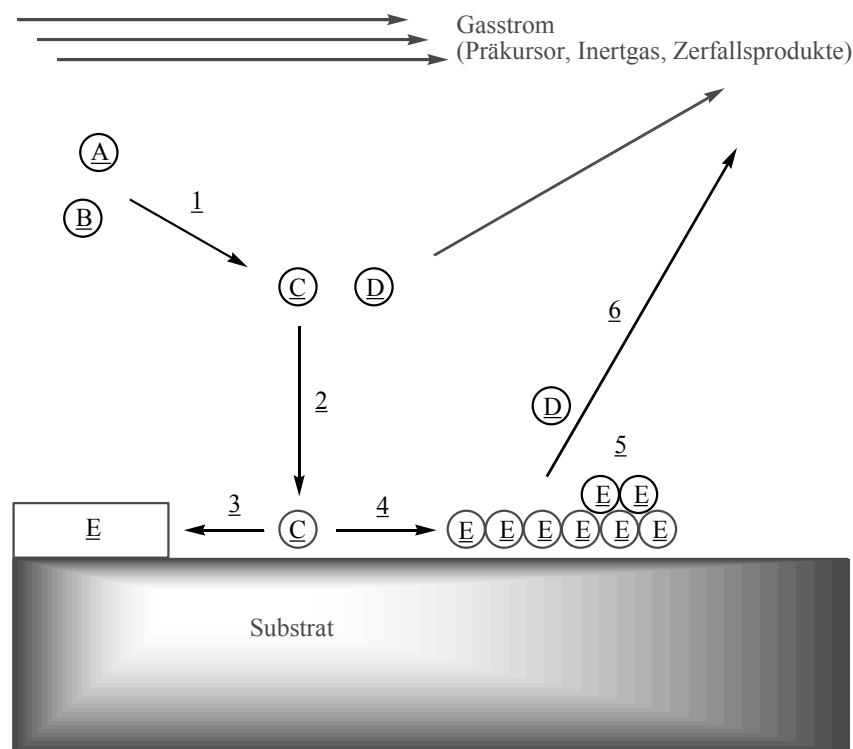
Hier findet die CVD² ihre Anwendung: In diesem Fall wird eine chemische Verbindung (sog. Präkursor), die unter relativ milden thermischen Bedingungen in die Gasphase gebracht

¹ Genau genommen sprach Moore davon, dass sich die Kosten für die Rechenkapazität alle zwölf Monate halbieren.

² In der Literatur wird häufig der Begriff MOCVD (Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, *engl.*: metal-

² In der Literatur wird häufig der Begriff MOCVD (Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, *engl.*: metal-organic CVD) verwendet, der sich von der „normalen“ CVD absetzen soll. Da in den Bereich der MOCVD-Präkursoren mittlerweile aber auch Alkoxide und Amide, also Verbindungen ohne direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen, fallen, wird im Weiteren der allgemeinere Begriff CVD beibehalten.

werden kann, mit einem Inertgasstrom verdünnt und in diesem über das Substrat geleitet. In direkter Nähe des Substrates wird der Präkursor entweder thermisch zersetzt³ (sogenannter Einkomponenten-Präkursor, *engl.* *single source precursor*, SSP) oder in einer chemischen Reaktion mit einem anderen Reaktanden (Reaktivgas)⁴ umgesetzt. Beides führt dazu, dass sich an der Oberfläche des erhitzten Substrates das gewünschte Material bildet, welches sich gleichmäßig auf der Oberfläche absetzt. Bildet sich dabei eine einkristalline Schicht, spricht man auch von Gasphasenepitaxie⁵ (*engl.* VPE: vapour phase epitaxy).



Schema 1: Vereinfachtes Schema eines CVD-Prozesses.

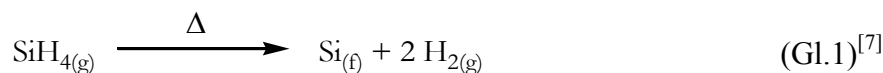
Schema 1 zeigt ein vereinfachtes Schema eines CVD-Prozesses. Die Reaktanden werden mit dem Gasstrom über das Substrat geführt und reagieren in einer Gasphasenreaktion (1; bei Einkomponenten-Präkursoren fehlt die Reaktivkomponente B) zu reaktiven Intermediaten und gasförmigen Nebenprodukten (C und D). Die Intermediate C diffundieren zur Substratoberfläche (2), wo sie in weiteren Oberflächenreaktionen die gewünschte Phase E bilden. Aus dieser können entweder einheitliche Filme durch Anlagerung an schon bestehende Schichten entstehen (3) oder aufgrund von Desorptions- und Adsorptionsvorgängen an der Oberfläche Inseln gebildet werden (4), was u. a. auch häufig für Stufen innerhalb der Schichten (= *Inhomogenitäten der Beschichtung*) verantwortlich ist (5). Die freiwerdenden Nebenprodukte D werden mit dem Gasstrom aus dem System herausgespült (6).^[6]

³ Es gibt weitere Aktivierungsmethoden: Der Präkursor kann durch UV-Strahlung (PACVD, *photo assisted CVD*) oder durch ein mittels elektrischer Spannung erzeugtes Plasma (PECVD, *plasma enhanced CVD*) aktiviert werden.

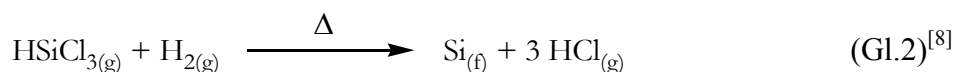
⁴ In vielen Fällen dient das Inertgas auch als Reaktivgas. In einigen Abscheidungen, die auf der Reduktion des Präkursors basieren, wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, wobei H₂ als Reduktionsmittel dient.

⁵ Epitaxie ist das Wachstum eines Kristalles auf einem anderen Kristall. Dabei muß der aufwachsende Kristall die gleiche kristallographische Orientierung wie das kristalline Substrat aufweisen. Werden Kristalle der gleichen chemischen Verbindung aufeinanderaufgewachsen, Homoepitaxie, ansonsten von Heteroepitaxie.

Ein Beispiel für thermische Zersetzungen ohne Reaktivgas ist die Gewinnung hochreinen Siliciums nach dem SCHMID-Verfahren.^[7] In diesem großtechnisch verwendeten Prozess wird Silan (SiH_4) über heiße Siliciumdrähte geleitet. Bei höheren Temperaturen wird die endotherme Verbindung in die Elemente zersetzt, das gebildete Silicium lagert sich auf den Siliciumdrähten ab und es bilden sich nach einiger Zeit dicke polykristalline Siliciumblöcke (Gleichung 1, sog. SCHMID-Verfahren).



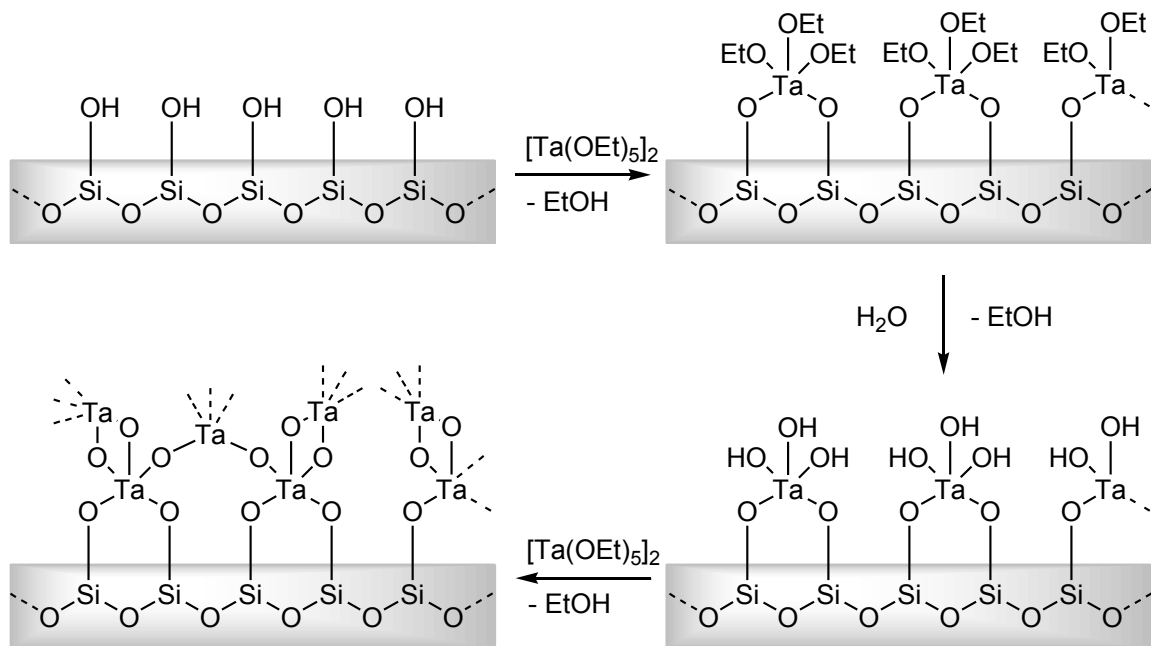
Ein Beispiel für die Gasphasenabscheidung in Anwesenheit eines Reaktivgases ist die Silicium-Darstellung nach dem SIEMENS-Verfahren.^[8] Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Methode wird das Edukt (in diesem Fall Trichlorsilan) mit Wasserstoffgas gemischt und von diesem bei erhöhten Temperaturen reduziert. Auch hierbei findet das Aufwachsen des Siliciums auf anderen Silicium-Substraten statt (Gleichung 2, sog. SIEMENS-Verfahren).



1.2 ALD-Prozesse^[6a-d]

Eine Abwandlung des CVD-Prozesses mit Reaktivgas stellt das ALD-Verfahren (Atomares Schichtenwachstum, *engl.*: Atomic Layer Deposition) dar. Es unterscheidet sich von den kontinuierlichen Verfahren dadurch, dass es mehrere Reaktions- und Spülvorgänge beinhaltet. Außerdem werden die Reaktionsschritte, die gemäß Schema 1 in Gasphasenreaktionen zur Beschichtung führen, als Oberflächenreaktionen auf das Substrat verlagert.

So kann z. B. zur Abscheidung von Tantal(V)oxid-Schichten Tantal(V)ethoxid verdampft und in einem Inertgas-Strom über das Substrat geführt werden. Dieses Substrat ist in einem vorhergehenden Spülgang mit Wasserdampf behandelt worden, um die Oberfläche mit terminalen OH-Einheiten zu funktionalisieren. Diese reagieren anschließend mit Tantal(V)ethoxid unter Ethanol-Eliminierung zu substratgebundenen $(\text{EtO})_x\text{Ta-O}$ -Einheiten. Um eine möglichst homogene, im Idealfall monomolekulare, Belegung zu erreichen, wird die Oberfläche durch einen Inertgas-Strom und/oder das Anlegen von Hochvakuum von überschüssigem Tantal(V)ethoxid und Ethanol befreit. Im nächsten Reaktionsschritt wird anschließend Wasser (verdünnt im Inertgas) über das Substrat geführt, welches die Ethoxid-Reste unter Ausbildung weiterer Hydroxid-Einheiten hydrolysiert. Es folgt ein weiterer Spül-/Evakuierungsvorgang, um restliches Wasser und Ethanol zu entfernen, und es wird erneut Tantal(V)ethoxid eingeleitet. Durch mehrere solcher Durchgänge wächst langsam eine Tantal(V)oxidschicht auf dem Substrat auf.



Schema 2: Abscheidung von Ta_2O_5 aus $[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ und H_2O auf einer hydroxylfunktionalisierten Siliciumdioxidoberfläche.^[6a-d] Übrige Valenzen an den Siliciumatomen sind der Übersicht halber weggelassen worden.

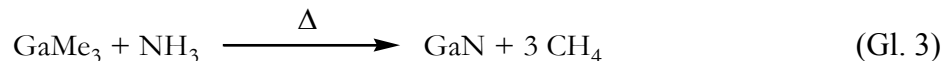
Das ALD-Verfahren ist aufwändiger als CVD-Verfahren, gewährleistet allerdings bessere Homogenität aufgrund der Selbstlimitierung der adsorbierten Substanzen, zumal die Schichtdicke durch die Anzahl der Spülvorgänge regulierbar ist.

CVD- und ALD-Prozesse sind mittlerweile für eine ganze Bandbreite von Substanzen möglich: Die Vielzahl an Parametern, die variiert werden können (Druck, Temperatur, Gasfluss, Photoaktivierung usw.), machen diese Prozesse zu vielseitig verwendbaren Beschichtungsverfahren. Ein großer Nachteil liegt aber darin, dass CVD-Prozesse zumeist aus einer Kombination von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen bestehen, somit sind die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen und damit das Reaktionsgeschehen meist Spekulation, und es ist mitunter schwer vorauszusagen, ob ein Präkursor geeignet für eine entsprechende Anwendung ist.

1.3 Verwendung von Reaktivgasen^[6a-d]

Generell ist es möglich, aus einem Präkursor eine Vielzahl von Keramik- oder Metallschichten abzuscheiden, je nachdem, welches Reaktivgas verwendet wird. Ausschlaggebend ist dabei nur das Zentralmetall des als Edukt verwendeten Komplexes. Großtechnisch finden mittlerweile einfache Amido- ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$),^[9] Alkoxo- ($[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$)^[10] und Alkyl-Verbindungen (AlMe_3)^[11] Verwendung, als Reaktivgas kommen sowohl einfache homonukleare Gase (H_2 für Reduktionen,^[8,12] O_2 für Oxid-,^[13a,b] N_2 für Nitridschichten)^[6] als auch deren Derivate wie Ammoniak,^[6] Ozon^[14] oder NF_3 ^[15] zum Einsatz.

In Anbetracht der Tatsache, dass viele der verwendeten Präkursoren starke BRØNSTED-Basen sind, werden für die Darstellung oxidischer bzw. nitridischer Schichten häufig Verbindungen verwendet, die „aktiven“ Wasserstoff enthalten (H_2O und NH_3), welcher in einer Säure-Base-Reaktion abgespalten werden kann (Gl. 3):^[6]



Darüber hinaus kommen Elementwasserstoffverbindungen wie z. B. H_2S ^[16] oder AsH_3 ^[17] zum Einsatz, die in einer analogen Eliminierungsreaktion entsprechende Sulfide (ZnS) oder Arsenide (GaAs) bilden können. Reaktivgase auf der Basis von Hydrazin H_2NNH_2 wurden in letzter Zeit verstärkt untersucht,^[18] da Hydrazin eine relativ schwache N-N-Einfachbindung aufweist⁶. Das bringt im Vergleich zu anderen stickstoffbasierten Verbindungen eine erhöhte Reaktivität mit sich und erleichtert somit den Einbau von Stickstoff in die Keramiken. Um die Explosivität des unsubstituierten Hydrazins H_2NNH_2 zu umgehen, werden alkylierte Derivate eingesetzt wie z. B. *N,N*-Dimethylhydrazin oder *tert*-Butylhydrazin,^[6,19] deren spontane Zersetzung bisher nicht beschrieben wurde.

Die richtige Kombination der Reaktanden (Präkursor und Reaktivgas) hat einen großen Einfluss auf die Abscheidung: β -Diketonate sind häufig gegenüber Wasser nicht reaktiv genug, sodass auf das reaktivere Ozon zurückgegriffen wird, welches jedoch bei Verwendung mit anderen Präkursoren dazu neigt, Carbonate in die Schichten miteinzubetten.

1.4 CVD-/ALD-Präkursoren^[6a-d]

Um für Abscheidungen geeignet zu sein, gibt es gewisse Grundvoraussetzungen für einen CVD-Präkursor.

Zum einen müssen sie bei hoher thermischer Stabilität einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen, um zu gewährleisten, dass sie unzersetzt in die Gasphase überführt werden können. Die thermische Stabilität ist auch entscheidend für die Lagerbarkeit, da eine aufwändige Kühlung, die zur zersetzungsfreien Lagerung benötigt wird, weitere Kosten verursacht. Um die Abscheidetemperaturen möglichst gering zu halten, darf die thermische Stabilität nicht zu hoch sein, da das Arbeiten bei hohen Temperaturen gerade im Mikro- und Nanometerbereich zu thermischen Degradationsphänomenen der Bauteile führen kann. Durch Diffusion der verschiedenen Schichten ineinander erleiden die Bauteile Schaden, z.B. durch Ausbildung intermetallischer Phasen mit verringerter elektrischer Leitfähigkeit.^[22] Darüber hinaus sind einige der abgeschiedenen Phasen, so z. B. Galliumnitrid und Indiumnitrid, bei höheren Temperaturen nicht stabil und zerfallen in die Elemente.^[22c]

⁶ $\Delta_{\text{dissH}} (\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2) = 277.1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{dissH}} (\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3) = 351.2 \text{ kJ/mol}$;^[20a] $\Delta_{\text{dissH}} (\text{H}_2\text{N}-\text{H}) = 479.5 \text{ kJ/mol}$;^[20b] $\epsilon_0(\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2) = -1.16 \text{ V}$, $\epsilon_0(\text{NH}_3/\text{N}_2) = -0.74 \text{ V}$ (jeweils $\text{pH} = 14$)^[28]

Des Weiteren müssen die Präkursoren definiert zerfallen/reagieren, um unter gleich bleibenden Bedingungen verlässlich homogene und reproduzierbare Schichten abscheiden zu können.

Von geringerer Bedeutung sind verarbeitungstechnische Eigenschaften wie geringe Luft- und Wasserempfindlichkeit,⁷ toxikologische Unbedenklichkeit⁸ und die Möglichkeit, den gewünschten Präkursor in hoher Reinheit mit maximaler Ausbeute über wenige Stufen darzustellen.

Hiervon unterscheiden sich die Präferenzen für einen ALD-Präkursor nur gering: Der ALD-Präkursor muß zu einem gewissen Grad hydro- bzw. solvolysieren oder in irgendeiner Weise mit dem Substrat reagieren, um die Chemisorption zu gewährleisten und um die Verbindungen Schicht für Schicht auftragen zu können. Dabei ist eine niedrige Zersetzungstemperatur der Präkursoren im Allgemeinen nicht weiter störend, da die Reaktion/Aktivierung der Verbindungen durch das Reaktivgas und zumeist nicht thermisch erfolgt.

Für beide Anwendungen sollten die Präkursoren möglichst flüssig sein. Das verhindert Ablagerungen und Verstopfung der Zuleitungen des Abscheidungssystems. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit, mit der eine Substanz in die Gasphase übergeht, abhängig von der freien Oberfläche, die für eine Flüssigkeit im Laufe der Verdunstung nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz dazu nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei der Sublimation von Feststoffen zu, weswegen bei fortschreitender Sublimation der Feststoff schneller in die Gasphase übergeht und somit ein konstanter Stoffstrom schwer eingehalten werden kann.

1.4.1 Einkomponenten-Präkursoren^[6a-d]

Soll der Präkursor als Einkomponenten-Präkursor, also ohne weitere Reaktivkomponente, eingesetzt werden, müssen Verbindungen gefunden werden, die sowohl die metallischen als auch die anionischen Komponenten der Keramik in sich tragen. Für oxidische Schichten wie z. B. HfO_2 eignen sich dabei z. B. Hafniumalkoxide $(\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4)$,^[23] siehe Abbildung 1), für nitridische Schichten werden mitunter Amino- bzw. Hydrazidverbindungen der entsprechenden Metalle verwendet (unter anderem $[\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ ^[24] oder $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{Me}_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\}(\text{NMeEt})_2$).^[25a,b]

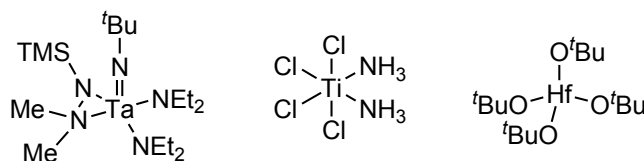


Abbildung 1: $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{Me}_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\}(\text{NMeEt})_2$, $[\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ und $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$.^[23-25]

⁷ AlMe_3 ist extrem pyrophor.

⁸ Flüchtige Arsenverbindungen sind hochgiftig.

In vielen Fällen sind des Weiteren *in situ*-Reduktionen erwünscht, so beispielsweise bei der Darstellung von TaN ausgehend von einem Ta^V-Präkursor, da diese wesentlich leichter zugänglich als entsprechende Ta^{III}-Komplexe sind. Daraus folgt, dass neben der Auswahl des Metallkations weitere Ansprüche an geeignete Liganden gestellt werden, um einen potentiellen CVD-Einkomponenten-Präkursor darzustellen:

1.4.2 Liganddesign^[6a-d]

Die Metallkationen der Präkursoren sind aufgrund ihrer LEWIS-acidität bestrebt, möglichst viel Elektronendichte in Form weiterer Bindungspartner um sich zu scharen. Durch sperrige Liganden wird gewährleistet, dass die Komplexe (im Idealfall)⁹ als mononukleare Einheiten vorliegen, was die Molekularmasse senkt und damit häufig die Flüchtigkeit positiv beeinflusst. Dabei sollten die Liganden selber keine zu hohe Molekularmasse besitzen, da die durch die Monomerisierung eingesparte Masse sonst durch das erhöhte Gewicht der Liganden wieder ausgeglichen wird.

Ähnlichen Einfluss haben bi- bzw. oligodentate Liganden: Durch die Besetzung möglichst vieler Koordinationsstellen durch nur einen Liganden wird die Anzahl der möglichen Liganden minimiert.

Große, unter Umständen mehrzählige, Liganden führen somit aufgrund der Aggregationshemmung zu einer *kinetischen* Stabilisierung kleiner monomerer Molekül-einheiten.

Des Weiteren sollten die Liganden starke Donorsubstituenten sein, denn durch die erhöhte Elektronendichte am Metall wird die LEWIS-Acidität herabgesenkt, sodass die Ausbildung oligomerer Strukturen *thermodynamisch* gehemmt wird.

Nachteilig wirken sich NH- oder OH-acide Funktionalitäten im Molekül aus. Durch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen werden attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ermöglicht, was häufig eine erhöhte Siede- bzw. Sublimationstemperatur mit sich bringt.

In einem idealen ALD-Präkursor dürfen die Liganden allerdings nicht zu groß sein: ALD-Prozesse beruhen auf Reaktionen der Präkursoren mit der funktionalisierten Oberfläche, welche durch sterisch anspruchsvolle Liganden gehemmt werden. Dies führt zu einer ungleichmäßigen Bedeckung der Oberfläche mit den Präkursormolekülen und damit zu Störstellen in den Schichten, die durch längere Expositionszeiten der Oberfläche mit dem Präkursor ausgeglichen werden müssen.

Eine untergeordnete Rolle spielt die Art der Substituenten. Es wird momentan die Möglichkeit untersucht, halogenhaltige Komplexe zu ersetzen (durch Ersatz der Halogenido-Liganden durch Amide oder Alkoxide), um die Bildung korrosiver Halogenwasserstoffe bei der Abscheidung zu umgehen. Darüber hinaus ist gerade bei der Darstellung von nitridischen Keramiken der Refraktärmetalle die Bildung von Refraktärmetallcarbiden bzw. -carbonitriden zu

⁹ Viele flüchtige Verbindungen liegen auch im Festkörper als Dimere vor (z. B. [Mn(HMDS)₂]₂), durch den sterischen Druck der Liganden wird aber die Dissoziation in monomere Einheiten begünstigt.

vermeiden, da die kohlenstoffhaltigen Schichten eine weit geringere Leitfähigkeit als die Nitride aufweisen. Deswegen ist man bestrebt, den Kohlenstoffgehalt der Liganden zu senken und direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen im Präkursor zu vermeiden.

Abbildung 2 zeigt Verbindungen, die bisher erfolgreich in CVD-Prozessen eingesetzt wurden oder sich in kleinen Labormassstäben als potentielle Kandidaten herausgestellt haben:

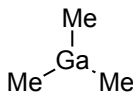
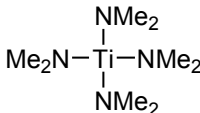
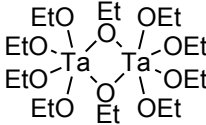
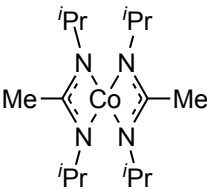
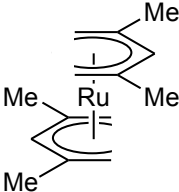
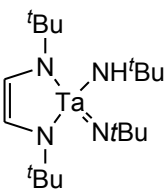
			
Sdp.:	56 °C bei 1000 mbar	50 °C bei 38 mbar	120 °C bei 1.3·10 ⁻¹ mbar
liefert:	GaN (NH ₃) GaAs (^t BuAsH ₂)	TiN (NH ₃ /H ₂)	Ta ₂ O ₅ (O ₂)
			
Sdp.:	40 °C bei 6.6·10 ⁻¹ mbar	82 °C bei 1.3·10 ⁻¹ mbar	<70 °C bei 1·10 ⁻² mbar
liefert:	Co (H ₂) CoO (H ₂ O)	Ru (O ₂)	TaN (SSP)

Abbildung 2: Verschiedene Präkursoren.^[26a,b]

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass im Einklang mit dem oben Gesagten die bevorzugten Liganden Amido-, Alkoxido- und (sperrige) organische Reste sind.

Im Folgenden wird kurz auf die jeweiligen Substanzklassen eingegangen.

1.4.3 Präkursor-Klassen

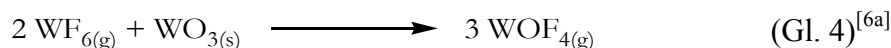
Die einfachsten Präkursoren sind sicherlich die **Metalle** selbst: Sie bringen keine Verunreinigungen mit in das System, sind jedoch natürlich aufgrund ihres meist zu hohen Siedepunktes für CVD-Anwendungen nicht geeignet.¹⁰ Da jedoch im Bereich der Halbleitertechnologie die Reinheit der abgeschiedenen Phasen eine wesentliche Rolle spielt, ist es nicht überraschend, dass gerade für diese Zwecke die Gasphasenabscheidung ausgehend von den Elementen untersucht wurde:

Zink,^[27] Cadmium^[28] und Quecksilber^[29] wurden schon in Gasphasenabscheidungs-experimenten von Zink-, Cadmium- und Hg-Chalkogeniden untersucht. Diese drei Metalle sind aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes (Sdp. Zn/Cd/Hg: 908°C/767°C/357°C)^[30] diejenigen

¹⁰ Dem geneigten Leser ist dieser Vorgang möglicherweise als Cokondensation bekannt, einem Verfahren zur Darstellung geringster Mengen einer (zumeist) neuen, auf anderem Wege (noch) nicht darstellbaren Verbindung.

Elemente, die sich am besten für diesen Zweck eignen. Ein weiteres Beispiel ist die Darstellung von CIGS-Solarzellen¹¹ durch Cokondensation von elementarem Cu, In, Ga und Se.^[31]

Die nächstkomplexere Stoffgruppe sind **Metallhalogenide**. Für ALD-Prozesse bieten sie den Vorteil einer meist hohen thermischen Stabilität gepaart mit einer ausreichenden Reaktivität gegenüber protischen Nukleophilen wie H₂O oder NH₃. Nachteilig wirken sich die Hydrogenhalogenide aus, die entsorgt werden müssen und möglicherweise das Substrat angreifen.^[32] Außerdem kann es durch Kommutierungsreaktionen zwischen der funktionalisierten Oberfläche und dem Präkursor zu Ätzphänomenen kommen:



Halogenide sind für alle Metalle einfach zugänglich, aufgrund der starken ionischen Wechselwirkungen allerdings nicht für alle Elemente ausreichend flüchtig. Für die frühen, kovalenten (Oxy)Halogenide der Refraktärmetalle (Ti,^[33] Zr,^[34] Hf,^[35] V, Nb, Ta,^[36] Cr, Mo, W) und die Hauptgruppenhalogenide der Gruppe 13 – 15 (B, Al, Ga, In, Si,^[37] Ge,^[38] Sn,^[39] Bi^[40]) sind die Siede-/Sublimationspunkte unter vermindertem Druck jedoch niedrig genug, um die Halogenide in CVD- oder ALD-Experimenten zu verwenden.

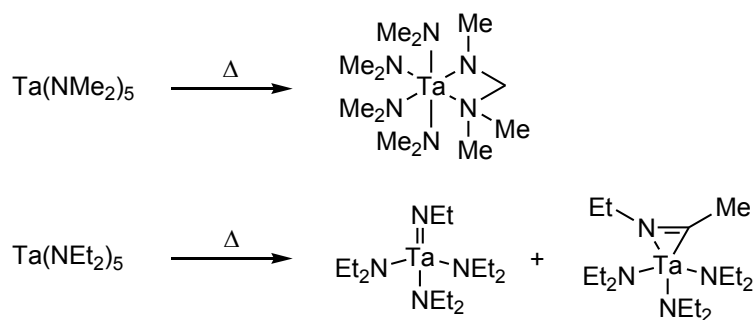
Metallorganische Verbindungen, deren Liganden reine σ -Donoren sind, sind aufgrund der kinetischen Labilität der M-C-Bindung nur bedingt für die Verwendung als CVD-Präkursoren geeignet. In der Literatur sind wenige Beispiele für Übergangsmetallalkylverbindungen zu finden, die in CVD-Prozessen verwendet wurden: Am häufigsten sind die Dialkyle der Gruppe 12 vertreten (ZnMe₂, CdMe₂, HgMe₂), da sie thermisch stabiler als Übergangsmetallalkylverbindungen ohne vollbesetzte d-Schale sind. Außerdem neigen sie aufgrund der d¹⁰-Elektronenkonfiguration nicht zu Aggregationen, was sich in einer niedrigen Siedetemperatur äußert (ZnMe₂: 46°C, CdMe₂: 106°C, HgMe₂: 92°C)^[41a-c]. Gruppe 12-Dialkylverbindungen werden zumeist in der Halbleiterindustrie verwendet, wo aus Umsetzungen mit H₂S bzw. H₂Se ZnS, ZnSe, CdS und CdSe erhalten werden können. Weitere geeignete Metallalkyl-Verbindungen findet man bei den Elementen der Gruppe 13 (AlMe₃, GaMe₃, InMe₃), deren Reaktionen mit Gruppe 15-Hydriden (NH₃ – SbH₃) zu den ersten gezielten CVD-Prozessen zur Darstellung von III-V-Halbleitern zählen.^[17a,b] Die Pyrolyse von z. B. AlⁱBu₃ liefert hochreines elementares Aluminium. Eine untergeordnete Rolle spielen darüber hinaus frühe tetravalente Metallalkyle wie Tetraalkylzirkonium,^[42] Tetraalkylchrom^[43-c] oder Tetraneopentyltitan^[44], welche Anwendung in der Darstellung von Chrom- bzw. Titancarbid durch Pyrolyse finden.

Wird der σ -gebundene Alkylrest durch ein ungesättigtes System, z. B. durch eine Allyl- oder eine Pentadienyl-Einheit, ersetzt, kommt man zur Gruppe der stabileren η^3 - oder η^5 -**Metall-Enyl-Komplexe**. Paradebeispiel ist das Ferrocen [Fe(η^5 -C₅H₅)₂], welches sich unzersetzt sublimieren lässt und unbegrenzt an Luft und in Wasser stabil ist. Das Einführen eines

¹¹ Häufig auch nur als CIGS bezeichnet. Die Buchstaben bezeichnen die in der Solarzelle verarbeiteten Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Schwefel/Selen. Siehe Kapitel III.

Cyclopentadienyl-Restes $C_5R_5^-$ hat bei vielen Metallen zur Folge, dass die Komplexe eine erhöhte thermische Stabilität erhalten, was unter anderem den Weg für sublimierbare Seltenerd-Komplexe ($R = Me$) bereitet hat.^[45] Doch obwohl viele homoleptische Cyclopentadienylkomplexe der Nebengruppenmetalle sowie der Seltenen Erden mittlerweile kommerziell erhältlich sind,^[46] wurde deren CVD- und ALD-Verhalten bisher wenig untersucht. Dies ist zum einen auf die hohe thermische Stabilität der Verbindungen zurückzuführen, wodurch die Anwendungsmöglichkeit für CVD stark eingeschränkt wird, zum anderen auf den wegen der starken Kohlenstoff-Metall-Wechselwirkung hohen Grad der Kohlenstoffverunreinigungen in den Schichten und darüber hinaus auf die vergleichsweise hohen Sublimationstemperaturen bei tiefen Drücken. So sublimieren die homoleptischen Triscyclopentadienide von Sc, Y, La-Nd, Sm und Gd bei 220°C und 10^{-4} mbar,^[47] somit weisen diese Komplexe einen um bis zu 150°C höheren Sublimationspunkt auf als die homoleptischen Silylamide der Seltenerdmetalle.^[48] Diese ungünstigen Bedingungen lassen die Verwendung als ALD-Präkursoren für Seltenerdoxid-Schichten in den Hintergrund rücken, zum Dotieren von Halbleiterbaumaterialien ist die Flüchtigkeit jedoch vollkommen ausreichend.

Dialkylamide wie z. B. $Ti(NMe_2)_4$ sind weitere leicht zugängliche Präkursoren für Elektrokeramiken. Bis jetzt wurden keine Abscheidungen von reinen Metallen mit diesen kovalenten Verbindungen beschrieben, jedoch sind sie gut geeignet, oxidische Bauteile darzustellen. So sind die Amide der Gruppe 4 und Gruppe 5 erfolgreich in der Abscheidung der Refraktärmetalloxide verwendet worden,^[49a-c] für nitridische Keramiken eignen sie sich jedoch nur bedingt. Versuche, TiN mittels $Ti(NMe_2)_4$ und Ammoniak auf Silicium abzuscheiden, zeigten eine vergleichsweise hohe Porosität der TiN-Filme, was sich sowohl negativ auf die Oxidationsresistenz als auch die Leitfähigkeit auswirkt.^[50] Ein weiterer Nachteil der Amide ist, dass sie häufig thermisch nicht stabil sind, so eliminiert Pentakisdimethylamidotantal beim Erhitzen Dimethylamin unter Bildung der Verbindung $[Ta(NMe_2)_4(MeNCH_2NMe_2)]$.^[51a] Untersuchungen von BRIZÉ *et al.* haben darüber hinaus gezeigt, dass die eigentlich aktive Spezies bei der Gasabscheidung von TaN aus PDMAT nicht $Ta(NMe_2)_5$ sondern das daraus entstehende Derivat $Ta(NMe_2)_4$ ist.^[51b] Auch Pentakisdieethylamidotantal $Ta(NEt_2)_5$ neigt beim Erhitzen zum Abspalten von Aminderivaten, wodurch ein Gemisch aus $Ta(NEt)(NEt_2)_3$ und $[Ta(\eta^2-NEtCHMe-\kappa^2N,C)(NEt_2)_3]$ erhalten wird.^[52a-c]



Schema 3: Thermische Zersetzung homoleptischer Dialkylamide des Tantals. Die Nebenprodukte der Pyrolyse sind nicht dargestellt.^[51a,52a-c]

Dadurch ist es häufig nicht möglich, den genauen Präkursor bei einem CVD-/ALD-Prozess auszumachen, was für die Reproduzierbarkeit einen deutlichen Nachteil mit sich bringt, zumal durch die Zersetzung der Edukte und das Freisetzen flüchtiger Amine Druckschwankungen in den Abscheidungssystemen auftreten.

Im Gegensatz zu den Dialkylamiden sind die **Bissilylamide** ($[M(NTMS)_2]_n$, $n = 2-3$) verschiedener Übergangs- und Hauptgruppenmetalle erfolgreich in der Darstellung von elementaren Metallschichten verwendet worden.^[53a-c] Als problematisch erweist sich hierbei der Umstand, dass siliciumhaltige Liganden, vor allem in CVD-Präkursoren der frühen Übergangsmetalle, dazu neigen, bei thermischen Zersetzungen Siliciumverunreinigungen zu hinterlassen, sodass die Anwendung auf die mittleren und späten Übergangsmetalle beschränkt bleibt. Verwendung finden Silylamide jedoch für Manganbeschichtungen ausgehend von $[Mn(HMDS)_2]_2$.^[53a]

Eine relativ früh untersuchte, weil leicht zugängliche und thermisch stabile Verbindungsklasse ist die Gruppe der **Metallalkoxide**. Sie wurden schon früh als Präkursoren untersucht, da die Alkoxidgruppen häufig basisch genug sind, um mit Wasser zum Alkohol und Metalloxid zu hydrolysieren, des Weiteren sind Alkoxide aufgrund ihrer erhöhten Elektronendichte in der Lage, reduzierend zu wirken. Als Beispiel hierfür kann $[Cu(OCMe_2CH_2NH^tBu)_2]$ dienen, das erfolgreich als Einkomponenten-Präkursor in der Abscheidung elementarer Kupferschichten verwendet wurde.^[54] Die Autoren postulieren eine *in situ* Reduktion des Cu(II)-Kations unter Freisetzung des neutralen Aminoalkohols und einem Äquivalent des daraus durch Oxidation entstehenden Iminoalkohols. Andere Kupferpräkursoren, die Kupfer in der Oxidationsstufe +1 enthalten, zersetzen sich unter CVD-Bedingungen durch Disproportionierung zu Cu^0 und flüchtige Cu^{2+} -Komplexe.^[6d] Die Verwendung der Alkoxide bleibt auf die Darstellung von Metalloxiden und elementaren Metallen beschränkt, da die Bindungsenergie zwischen Metall und Sauerstoff generell höher ist als die zwischen Metallen und Stickstoff, sodass die Alkoxide sich nicht für die Abscheidung von Metallnitriden eignen.

Eine große und mittlerweile gut untersuchte Stoffklasse ist die der **β -Diketonate**. Viele Komplexe dieser monoanionischen bidentaten Liganden zeigen hohe Flüchtigkeiten und eine ausreichende Reaktivität gegenüber Ozon^[14] oder Schwefelwasserstoff^[16], können aber auch in der reduktiven Herstellung von z. B. Kupfer^[55a,b] oder Edelmetallen^[56] verwendet werden. Abbildung 3 zeigt einige Beispiele der oben genannten Präkursoren-Klassen.

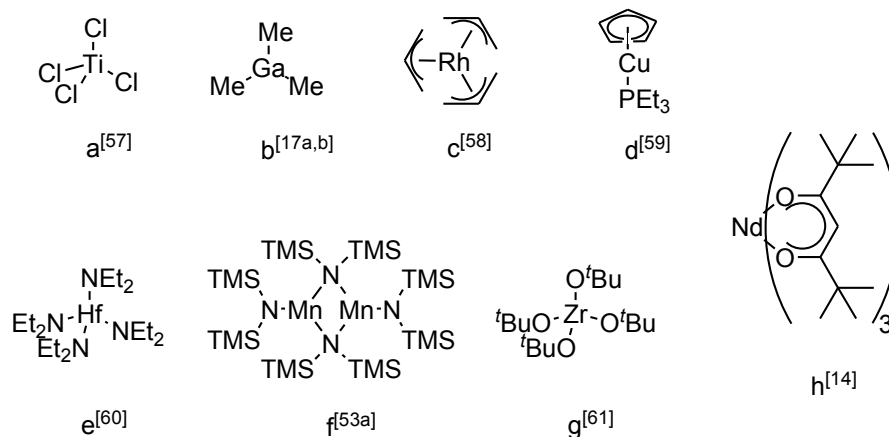


Abbildung 3: Verschiedene Präkursoren für ALD- und CVD-Verfahren.

Weitere, bisher weniger gut untersuchte CVD-Systeme basieren auf **Hydridoboranaten** ($[\text{Zr}(\mu_3\text{-BH}_4)_4]$),^[62] **Acetaten** ($[\text{Zn}(\text{OAc})_2]^{12}$)^[63a,b] oder **Nitraten** ($[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$).^[64a-c]

Auf drei Klassen von ALD-/CVD-Präkursoren soll im folgenden Teil näher eingegangen werden: Dies sind Hydrido-Komplexe, Amidinato-Komplexe und Hydrazido-Komplexe.

Hydride^[30, 65a-g]

Allgemeines^[30]

Um das Problem der Verunreinigung durch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff oder Halogene zu umgehen, wurden Verbindungen untersucht, die möglichst wenige Liganden enthielten, die auf den genannten Elementen basieren. Als Wunschkandidat gilt hierbei Wasserstoff als Ligand, da die meisten homoleptischen Hydride der späten und schweren Elemente des Periodensystems endothermer Natur sind und unter relativ milden Bedingungen unter Abspaltung des reaktionsträgen Diwasserstoffs zu Keramiken nitridischer Natur oder zu elementaren Metallschichten reagieren.

Für die Verwendung als CVD-/ALD-Präkursor sind allerdings nicht alle Hydride geeignet:

- Viele Hydride liegen als salzartige Verbindungen vor (1. und 2. Hauptgruppe), diese haben aufgrund ihres hohen ionischen Bindungsanteils eine geringe Flüchtigkeit.
- Die Nebengruppenelemente bilden metallische, häufig nichtstöchiometrische, Hydride, deren Flüchtigkeit zu gering für ein CVD-/ALD-Anwendung ist.
- Kovalente Metall-Wasserstoff-Bindungen sind in der Regel labil, sodass die schwereren Hauptgruppenmetallhydride zu instabil für Gasphasenabscheidungen sind.

Aus diesen Gründen sind CVD-Experimente bisher nur von den Hydriden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn berichtet worden. Während jedoch

¹² Die Autoren der Literaturstellen [63a,b] weisen darauf hin, dass sublimiertes Zinkacetat nicht reines Zinkacetat ist, sondern vielmehr ein basisches Zinkacetat mit einer dem Berylliumacetat analogen Tetraederstruktur $[\{\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})\}(\text{CH}_3\text{COO-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O})_6]$.

Diboran, Silan, German und Stannan aufgrund ihrer Edelgaskonfiguration als gasförmige homoleptische Verbindungen eingesetzt werden können,^[6a-d] müssen die Elektronenmangelverbindungen Alan und Gallan¹³ durch die Koordination eines weiteren Neutralliganden depolymerisiert und stabilisiert werden.

Die Darstellung der kovalenten Metallhydride erfolgt in der Regel durch Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von den jeweiligen Metallchloriden mit Alkalimetallhydriden. Diese wiederum werden aus den Elementen bei erhöhter Temperatur dargestellt. Anstelle der Alkalimetallhydride können auch komplexe Hydride wie LiAlH_4 verwendet werden (Gl. 5-7).^[30]



Hydride als Präkursoren in CVD-/ALD-Prozessen

Hydride haben sich bisher als gute Quellen für die Abscheidung metallischer, nitridischer, oxidischer oder carbidischer Schichten erwiesen.^[6a-d]

Aufgrund ihrer thermischen Instabilität können sie unter geeigneten Bedingungen Metallspiegel wie z. B. Aluminium oder Silicium bilden. Die Wasserstoffatome in den Verbindungen weisen zumeist einen hydridischen und damit basischen Charakter auf, sodass diese durch geeignete Reaktivgase wie z. B. Ammoniak oder Wasser protolysiert werden können.

Amidinate

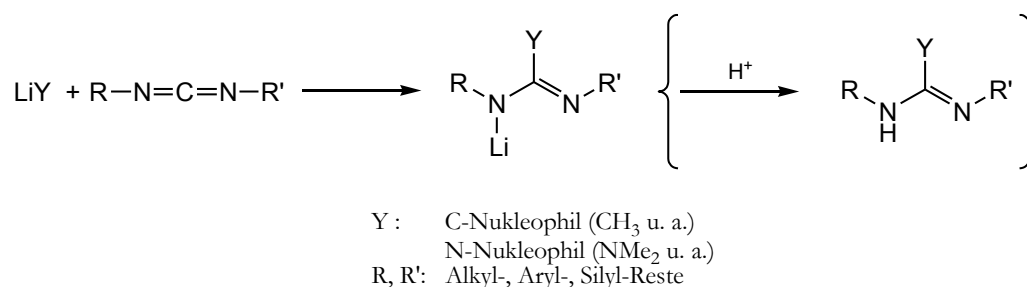
Allgemeines

Amidinato- und Guanidinato-Komplexe¹⁴ haben sich in den letzten Jahren als vielversprechende Verbindungen für CVD-Prozesse erwiesen. Die Liganden sind vergleichsweise einfach darzustellen,¹⁵ darüber hinaus ist durch eine geschickte Wahl der Edukte eine große Bandbreite von verschiedenen Verbindungen mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften realisierbar. Gängige Synthesestrategien sind unter anderem die Addition von Lithiumalkylen bzw. -amiden an *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden unter Bildung der entsprechenden Lithiumamidinate bzw. -guanidinate. Diese können entweder direkt mit Metallhalogeniden umgesetzt werden, oder nach Hydrolyse als Neutralverbindungen mit entsprechenden basischen Metallverbindungen zur Reaktion gebracht werden (siehe Schema 4).^[67]

¹³ Alan neigt dazu, dreidimensionale Koordinationspolymere der Art $[\text{AlH}_3]_n$ zu bilden, während Gallan in reiner Form ab -30°C in die Elemente zerfällt.

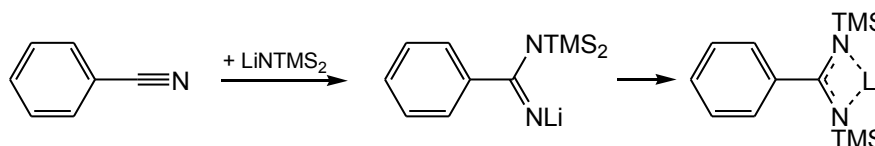
¹⁴ Amidine und Guanidine unterscheiden sich dadurch, dass am zentralen Kohlenstoffatom Wasserstoff oder Kohlenstoff als Substituent (Amidin) oder Stickstoff als Substituent (Guanidin) vorliegt. Die Darstellungen sind aber prinzipiell analog wie auch die Komplexsynthesen, sodass im Folgenden häufig nur von Amidinen gesprochen wird. Dies lässt sich aber ohne Weiteres auf die Guanidine übertragen, solange es nicht anders erwähnt wird.

¹⁵ Das erste *N,N'*-Diarylamidin wurde schon 1858 aus Benzamid, Phosphorpentachlorid und Anilin dargestellt.^[66]



Schema 4: Darstellung von Amidin(at)en und Guanidin(at)en durch nukleophile Addition an Carbodiimide.

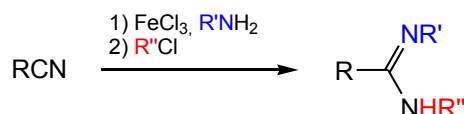
Andere Syntheserouten gehen von Lithiumhexamethyldisilazid aus, welches an Arylnitrile addiert und nach entsprechender Umlagerung lithiierte Disilylamidinate bildet (Schema 5).^[68]



Schema 5: Synthese von Lithium-bis(trimethylsilyl)benzamidinat.

Werden Lithium-bis(trimethylsilyl)amidinate mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt, werden N,N,N' -Tris(trimethylsilyl)amidine gewonnen, welche gängige Edukte zur Umsetzung mit Metallchloriden wie z. B. CuCl , AlCl_3 und TiCl_4 sind.^[69a-b]

Andere Synthesen gehen von einer LEWIS-Säure-Aktivierung eines Nitrils aus (siehe Schema 6). So können durch Koordination von Acetonitril an Seltenerd-kationen und anschließende Umsetzung der Komplexe mit primären Aminen nach entsprechender Aufarbeitung N,N' -Dialkylamidine erhalten werden.^[70] Für gemischtsubstituierte Amidine oder auch Amidine mit großen Resten an den Stickstoffatomen hat sich die Synthese über Präkoordination von Acetonitril an FeCl_3 , nucleophilen Angriff eines Amins und Alkylierung des intermediär gebildeten Eisen(III)monoalkylamidinates bewährt (Schema 6).^[71]



Schema 6: Syntheseweg zu gemischten Amidinen mittels Übergangsmetall-aktivierung.

Mittlerweile ist eine große Bandbreite von Syntheserouten für Amidine beschrieben worden, sodass hier auf die Literatur verwiesen sein soll.^[72a-c]

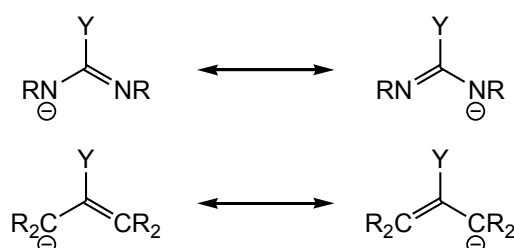
Die auf Amidinaten basierenden Komplexe können auf verschiedene Weisen dargestellt werden:

Zum einen können die neutralen Amidine mit basischen Edukten wie z.B. Metallalkylen oder -amiden unter Alkan- bzw. Amineliminierung umgesetzt werden,^[73a-h] zum anderen können Alkaliamidinate (gewonnen aus Addition von Lithiumalkylen an Carbodiimide^[74a-d] oder durch Deprotonierung neutraler Amidine mit Basen wie z. B. Kaliumhydrid^[75] oder $n\text{BuLi}$ ^[74a,c]) bzw. die

daraus erhaltenen Trimethylsilylderivate^[69a-b] mit Metallhalogeniden^[76a-f] unter Alkali- bzw. Trimethylsilylchlorideliminierung umgesetzt werden.

Des Weiteren reagieren Carbodiimide unter Insertion mit verschiedenen Substraten^[77a] wie Metallalkylen,^[78] -amiden^[79] oder -chloriden.^[80a-b] Diese Reaktion ist häufig reversibel,^[77a-b,78] was eine mögliche Erklärung für die guten Ergebnisse der Komplexe in CVD-Prozessen ist: Intermediär durch Extrusion der Carbodiimide erzeugte Metallalkyle zerfallen aufgrund der labilen Metall-Kohlenstoff-Bindung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen.

Amidinate zeichnen sich durch die Atomgruppierung $R-N-CY=N-R$ mit einem 4 π -Elektronensystem aus und sind damit als Diaza-Analoga des Allylsystems zu betrachten (siehe Schema 7).



Schema 7: Analogie zwischen Allyl- und Amidinatanionen.

Im Gegensatz zum Allyl-System wird von den Amidinaten eine große Bandbreite von Koordinationsmodi gezeigt. Der vom Allylsystem bevorzugte η^3 -Bindungsmodus ist bisher sehr selten beschrieben worden.¹⁶ Abbildung 4 gibt einen Überblick über die bisher gefundenen Bindungsverhältnisse.^[83]

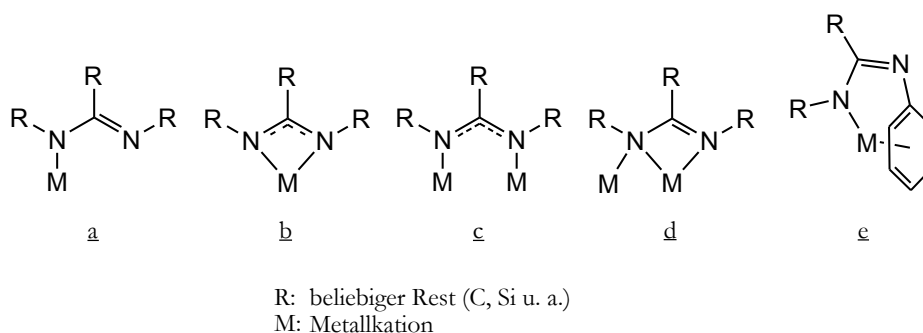


Abbildung 4: Verschiedene Koordinationsmodi des Amidinat-Anions.

Amidinate können als einfach anionisch geladene Amid-Liganden mit einer Stickstoff-Metall-Bindung fungieren (Abbildung 4, **a**, $M = Ge$),^[84] als Chelat-Liganden an einem Metallkation (Abbildung 4, **b**, $M = Ge, Fe, Co, Ni$)^[85a-b] oder auch (gerade bei d^{10} -elektronenkonfigurierten Metallkationen) als über jeweils ein Stickstoffatom verbrückender Ligand (Abbildung 4, **c**, $M = Ag, Cu$).^[85a-b] Für elektronisch und sterisch nicht ausreichend abgesättigte Kationen wird häufig

¹⁶ Es gibt ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise auf das Vorliegen einer η^3 -Koordination eines Amidins in einem sterisch stark beanspruchten Tantal-Komplex,^[81] ausserdem haben Kondo et al. einen zweikernigen Ruthenium-Komplex beschrieben, in dem ein Amidinat-Ligand durch η^3 -Koordination verbrückend wirkt.^[82]

der chelatisierende und gleichzeitig verbrückende Bindungsmodus (Abbildung 4, **d**, $M = \text{Al}, \text{Ga}$) gefunden.^[86a-b] Sind die Substituenten an den Stickstoffen Aromaten und ist das Metallzentrum ein weiches, häufig π -basisches Komplexfragment, kann es unter Aufweitung des Chelatringes zu einer Koordination über das amidische Stickstoffatom und über einen η^6 -gebundenen Aromaten kommen (Abbildung 4, **e**, $M = \text{Mo}(\text{CO})_3^{17}, \text{Fe}^{\text{I}}, \text{K}^+, \text{Sm}^{\text{II}}$).^[87a-d]

Wie auf das Koordinationsverhalten Einfluss genommen werden kann, zeigen die Arbeiten von LIM *et al.* (siehe Abbildung 5).^[85b] Sie stellten eine Vielzahl von Amidinatokomplexen verschiedener Metallkationen mit verschiedenen substituierten Amidinaten dar. Dabei zeigte sich, dass z. B. der Eisenkomplex $[\text{Fe}\{(\text{PrN})_2\text{CMe}\}_2]$ (analog dazu der entsprechende Mn^{II} -Komplex) im Festkörper als dinukleare Spezies vorliegt. Wird der sterische Anspruch erhöht (Austausch der peripheren *iso*-Propylreste durch *tert*-Butylreste), wird die mononukleare Spezies $[\text{Fe}\{(\text{tBuN})_2\text{CMe}\}_2]$ erhalten.

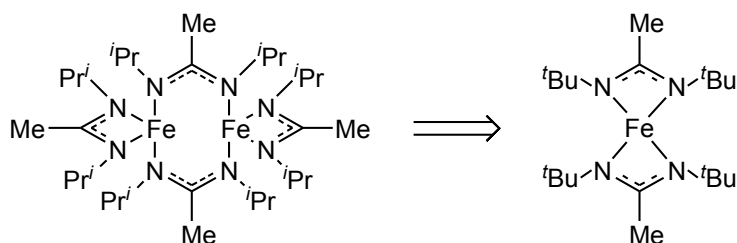


Abbildung 5: Dimerer und monomerer Eisenamidinat-Komplex.

Das lässt sich zum einen damit erklären, dass durch die größeren Substituenten weitere Liganden aus der Koordinationssphäre herausgedrängt werden, zum anderen führt die Intraligand-Abstoßung zu einer Annäherung der an den Stickstoffatomen lokalisierten, besetzten sp^2 -Orbitale (die im Idealfall einen Winkel von 120° zu den anderen Substituenten am Stickstoffatom einnehmen), die für die Bindung an das Metall verwendet werden (Abbildung 6).

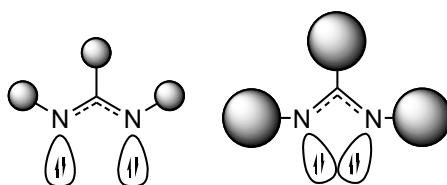


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bindungssituation in Amidinaten.

Als ein besonderer Substituent gilt aufgrund seines hohen sterischen Anspruches der 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-Rest (Dip), mit dem sich Komplexe synthetisieren lassen, deren Kationen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder Koordinationsmodi vorliegen (Abbildung 7). Ein Beispiel dafür liefert der Komplex $[\text{Cr}\{(\text{DipN})_2\text{CMe}\}_2]_2$,^[88] in dem zwei monokationische Chrom-Atome mit einer formalen $\text{Cr}^{\text{I}}\text{-Cr}^{\text{I}}$ -Fünffachbindung vorliegen. Auch labile Verbindungen

¹⁷ An dieses Komplexfragment koordiniert ein *neutrales* Amidin-Molekül *nur* über einen terminalen Aromaten, es besteht also *nicht* die in Formel **e** angedeutete Chelat-Bindungssituation. Somit ist der Komplex als ein Molybdän(0)tricarbonyl-Aren-Komplex aufzufassen.

wie Indiumhydrid-Komplexe^[89] oder tetragonal planar koordinierte high-spin Fe^{2+} -Komplexe^[90] können mit dem großen sterischen Aufwand, den die peripheren Di-*iso*-propylphenyl-Reste bieten, stabilisiert werden.

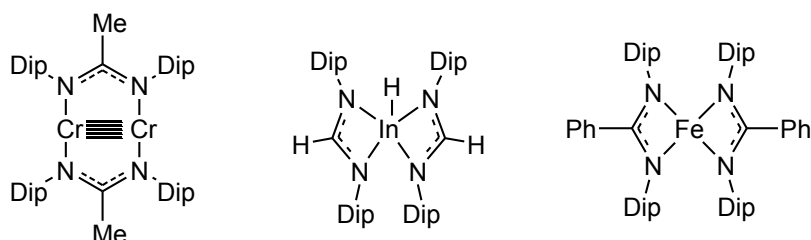


Abbildung 7: $[\text{Cr}\{(\text{DipN})_2\text{CMe}\}]_2$, $[\text{In}\{(\text{DipN})_2\text{CH}\}_2\text{H}]$ und $[\text{Fe}\{(\text{DipN})_2\text{CPh}\}]_2$.

Amidinate als ALD-/CVD-Präkursoren

Obwohl die ersten Amidinato-Komplexe schon Ende der 60er Jahre beschrieben wurden,^[80b] haben sie erst in der letzten Dekade aufgrund der Arbeiten von LIM *et al.* das Interesse der ALD-Forschergemeinschaft geweckt, als die Gruppe um R. G. GORDON zeigte, dass sich thermisch stabile, sublimierbare Komplexe der Metalle La,¹⁸ Fe, Co Ni und Cu darstellen und sich aus diesen Verbindungen sowohl Metallschichten (Fe, Co, Ni, Cu mit H_2 als Reaktivgas) als auch deren Oxide (FeO , CoO , La_2O_3 mit H_2O) abscheiden lassen.^[12,85b] Seit diesem Zeitpunkt sind eine Vielzahl weiterer Amidinato- und Guanidinato-Komplexe dargestellt worden, die sich als potentielle Kandidaten zur Abscheidung von Metall- und Metalloxid-Schichten in ALD-Verfahren nutzen lässt. Jedoch werden in der Literatur nur Fe-,¹⁹ Co-,^[71] Ni-, Cu-^[85a] und Ru-Schichten^[91] ausgehend von Amidinaten und Guanidinen beschrieben. Weitere Komplexe wurden, obwohl zugänglich, bisher nicht für die Darstellung elementarer Metallschichten präsentiert. Verwendung fanden Amidinat-Komplexe vorher fast nur als Katalysatoren in Polymerisationskatalysen,^[92a-c] Oxidationskatalysen^[93] und Kupplungsreaktionen^[94] oder als Ausgangsverbindungen zur Darstellung weiterer, meist seltenerdmetallbasierter Komplexe.^[95]

Die Klasse der Amidinatkomplexe gilt gerade wegen der Möglichkeit zur Darstellung maßgeschneiderter Präkursoren als vielversprechend auf dem Gebiet der ALD/CVD.

Hydrazido-Komplexe

Das einfachste Hydrazin wird heutzutage großtechnisch durch Oxidation von Ammoniak dargestellt: Hierzu wird in eine Natriumhydroxid-Lösung zuerst Chlor und anschließend Ammoniak eingeleitet (RASCHIG-Verfahren).^[30, 98]

¹⁸ Thermisch stabile und flüchtige Trisamidinato- und Guanidinato-Komplexe der Lanthanoide wurden schon 2001 von WINTER als potentielle Dotierungsmittel vorgestellt,^[96a] jedoch wurde die Verwendung in ALD-Prozessen erst in letzter Zeit untersucht.^[96b-g]

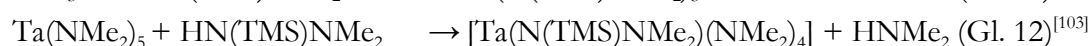
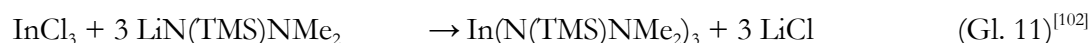
¹⁹ Hier ist die Literatur widersprüchlich: LIM *et al.* haben in ihren ersten Arbeiten 2003 behauptet,^[12,85b] reines Eisen abgeschieden zu haben, spätere Arbeiten von KRISYUK *et al.* haben 2010 mit demselben Präkursor und H_2 als Reaktivgas ein Gemisch aus Eisen, Eisencarbiden und Eisennitrid erhalten.^[97]



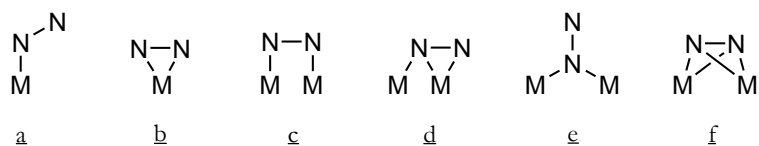
Andere Verfahren arbeiten mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel (PECHINEY-UGINE-KUHLMANN-Prozess).^[99] Alkylierte Hydrazine wie z. B. 1,1-Dimethylhydrazin können durch analoge oxidative Kupplungen von Ammoniak mit (Di)Alkylaminen dargestellt werden. Andere Möglichkeiten bestehen in der Reduktion von Diazoniumkationen oder der säurekatalysierten nukleophilen Substitution an hydroxylgruppen tragende Substraten:



Die Darstellung der Hydrazin-Komplexe²⁰ erfolgt zumeist über Salzmetathese-Reaktionen aus Metallhalogeniden und Alkalimetallhydraziden. Ein anderer, häufig selektiverer, Zugang zu Hydrazin-Komplexen besteht in der Umsetzung von Hydrazinen mit mindestens einer NH-Funktionalität mit basischen Metallamiden, -hydriden oder -alkylen. Häufig finden auch silylierte Hydrazine Verwendung: Diese können mit Metallhalogeniden Trimethylsilylchlorid eliminieren:



Hydrazine besitzen eine Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung und weisen somit zwei Donoratome in direkter Nachbarschaft auf. Dies führt zu einer vielfältigen Koordinationschemie, da Hydrazinderivate mit einem oder beiden Stickstoffatomen an Kationen koordinieren können und auch als Brückenliganden auftreten können:



M: Metallkation

Abbildung 8: Verschiedene Koordinationsmodi in Hydrazin-Komplexen. Die Substituenten an den Stickstoffatomen sind der Übersicht halber weggelassen.

In Abhängigkeit von der LEWIS-Acidität des koordinierten Kations sowie der Art und Anzahl der Grenzorbitale des Komplexzentrums treten diese verschiedenen Koordinationsmodi auf: So bevorzugen Kationen mit abgeschlossener d-Schale die η^1 -Koordination (Abbildung 8, a, M = In),^[102] während die frühen Übergangsmetallkationen mit d^0 -Konfiguration η^2 -koordiniert vorliegen (Abbildung 8, b, M = Ta).^[103] Großen Einfluss haben auch Formalladungen am

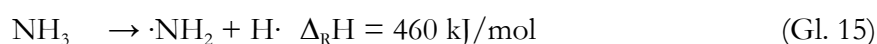
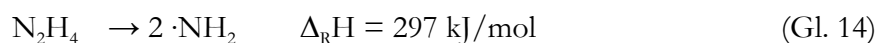
²⁰ Komplexe mit einem neutralen/einfach deprotonierten/doppelt deprotonierten Hydrazin werden als Hydrazino-/Hydrazido(1-)/Hydrazido(2-)-Komplexe bezeichnet. Der Einfachheit und Lesbarkeit halber bezieht sich die allgemein verwendete Bezeichnung „Hydrazin-Komplex“, wenn nicht explizit angegeben, auf alle Komplexe, die sich von Hydrazinen ableiten, ungeachtet der Ladung am Hydrazin.

Hydrazinliganden: Durch die doppelte Deprotonierung erhalten die Stickstoff-Atome eine hohe Elektronendichte, die durch Brückenbildung zwischen mehreren Kationen kompensiert wird (Abbildung 8, $\underline{\text{c}}$, $\text{M} = \text{Ga}$; ^[105] $\underline{\text{d}}$, $\text{M} = \text{Li}$; ^[106] $\underline{\text{e}}$, $\text{M} = \text{Tc}$; ^[107] $\underline{\text{f}}$: $\text{M} = \text{Sm}$ ^[108]).

Hydrazido-Komplexe als ALD-/CVD-Präkursoren

Komplexe mit Hydrazin-Derivaten haben seit Beginn des 21. Jahrhunderts vermehrt Anwendung in CVD- oder ALD-Prozessen gefunden. Dabei zeichnen sich Hydrazine in zweierlei Hinsicht als geeignete Liganden aus: Sie vereinen verstärkte Reaktivität mit größerem sterischem Aufwand verglichen mit den etablierten Liganden wie den Dialkylamiden oder Alkoxiden:

- Durch die vergleichsweise schwache N-N-Einfachbindung des Hydrazins werden bei niedrigeren Aktivierungsenergien als beim stabileren Ammoniak Stickstoffradikale gebildet, die die Nitridierung der Präkursoren ermöglichen (siehe Gleichungen 14 und 15). ^[109]



Die vergleichsweise hohe Energiebarriere der Pyrolyse des Ammoniaks führt dazu, dass Nitridierungen bei Temperaturen von über 600°C durchgeführt werden sollten, um vertretbare Wachstumsraten zu erhalten, wohingegen durch die Verwendung von Hydrazin niedrigere Abscheidungstemperaturen angewendet werden können

- Durch Hydrazin als bidentaten Liganden wird die Koordinationssphäre der Zentralatome des Präkursoren abgesättigt, sodass Oligomerisierungsphänomene unterdrückt werden. Das führt im Idealfall zu niedrigeren Dampfdrücken.

1994 wurden *end-on*-gebundene Dialkylhydrazidokomplexe des Wolframs vom Typ $[\text{W}(\text{NNR}_2)(\text{CO})_3\text{dmpe}]$ als Präkursoren für WN_x -Schichten vorgeschlagen, ^[110] aufgrund der mangelnden Volatilität wurden diese Komplexe jedoch nicht weiter untersucht. 1995 veröffentlichten NEUMAYER *et al.* die Abscheidung von amorphem Galliumnitrid auf hexagonalem GaN und auf Al_2O_3 ausgehend vom SSP $[\text{GaMe}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$. ^[111] Die von ihnen gewählte Temperatur von 580°C liegt unter den 900°C ²¹, ^[112a-b] die für die herkömmliche Darstellung von GaN ausgehend von GaMe_3 und Ammoniak verwendet wird. ^[113a-d] Vier Jahre später zeigten KIM *et al.*, dass mit dem analogen Aluminiumkomplex $[\text{AlMe}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ hexagonales Aluminiumnitrid auf Silicium im Temperaturbereich von 400-800°C abgeschieden werden kann. ^[114] Die Darstellung der Nitride ist nicht allein auf die Hydrazidokomplexe der

²¹ Probleme mit den Synthesen bei hohen Temperaturen ergeben sich daraus, dass sich Galliumnitrid in die Elemente zersetzt, sodass das Nitridierungsmittel (Ammoniak) zumeist im deutlichen Überschuss von tausend Äquivalenten eingesetzt wird, um die Dissoziation zu unterdrücken. Das gleiche Phänomen tritt bei der Abscheidung von Indiumnitrid auf, welches sich bei noch tieferen Temperaturen (600°C) zersetzt, sodass zur Darstellung epitaktischer Indiumnitridschichten am besten auf CVD mit Plasmaaktivierung zurückgegriffen wird. ^[109]

Gruppe 13 beschränkt: Ausgehend von Refraktärmetallkomplexen mit Hydrazido-Liganden liessen sich in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasser die entsprechenden Oxide darstellen,^[103,115] während Ammoniak oder Hydrazinderivate Refraktärmetallnitride bilden.^[25a,116a-b]

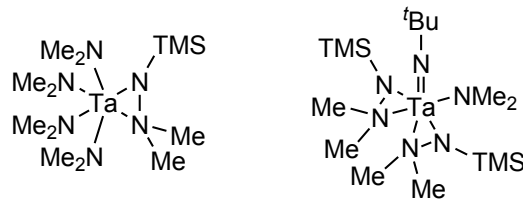


Abbildung 9: Hydrazido-Tantal-Komplexe.^[103,116a]

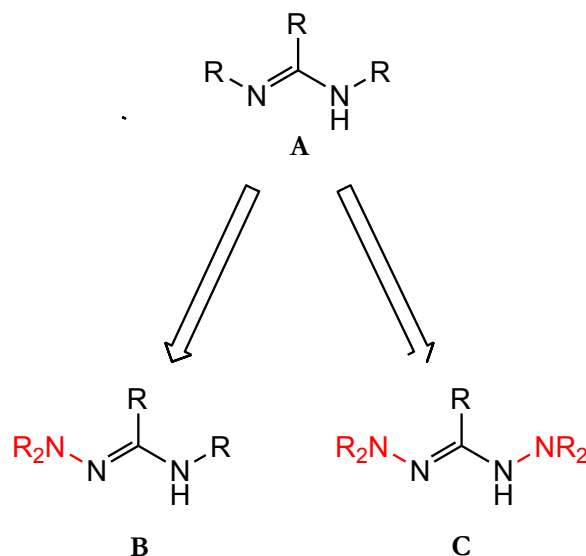
Diese Elektrokeramiken sind ebenfalls wichtige Bestandteile von Halbleiterbauelementen und finden Anwendung als *high-k*-Material^{22,[115]} oder als Diffusionsbarrieren in integrierten Schaltungen.^[117]

Zumindest für die Darstellung von Gruppe 13-Nitriden haben auf Hydrazidoliganden basierende Einkomponenten-Präkursor den deutlichen Vorteil gegenüber herkömmlichen alkylbasierten Präkursoren, dass die Abscheidungen bei niedrigeren Temperaturen defektfreiere Schichten liefern können bei gleichzeitigem Wegfall des ansonsten benötigten hohen Überschusses des Nitridierungsmittels Ammoniak.

²² Als *high-k*-Materialien werden in der Halbleitertechnologie Dielektrika bezeichnet, die eine höhere Dielektrizitätskonstante als Siliciumdioxid ($\epsilon_r = 3.9$) besitzen.

1.5 Amidrazone und Hydrazidine

Eine interessante Stoffklasse für die Verwendung als Ligand in CVD-/ALD-Präkursoren stellen Amidrazone und Hydrazidine dar. Diese organischen Moleküle vereinen die Vorteile der Amidine (bidentater und sterisch anspruchsvoller Ligand) mit denen der Hydrazine (bidentater und reduzierender Ligand). Besagte Verbindungen sind in Schema 8 dargestellt:

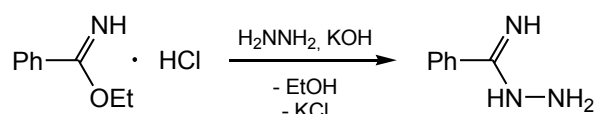


Schema 8: Analogie zwischen Amidin (**A**), Amidrazon (**B**) und Hydrazidin (**C**). $R = H$, Alkyl, Aryl oder Silyl.

Die Substitution einer Imin-Funktionalität eines Amidins (**A**) durch $N-NR_2$ liefert das entsprechende Amidrazon (**B**). Werden sowohl das Imin- als auch das Aminfragment durch Hydrazinreste ersetzt, gelangt man zum sogenannten Hydrazidin (**C**).^[118]

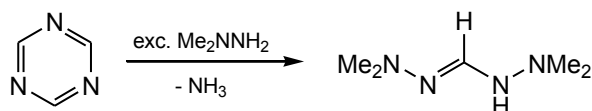
1.5.1 Synthesen von Amidrazonen und Hydrazidinen

Diese organischen Moleküle sind seit dem vorletzten Jahrhundert bekannt. Ihre Synthese erfolgt über die Umsetzung von Hydrazinen mit verschiedenen Carbonsäureester-Derivaten: 1894 berichtete A. PINNER als erster von der Synthese des 3-Phenylamidrazons ausgehend von Hydrazin und Benzimidooethylsterhydrochlorid.^[119] Das Benzimidooethylsterhydrochlorid wurde im vor hinein hergestellt durch Addition von Ethanol an Benzonitril in Anwesenheit von trockenem Chlorwasserstoff (Schema 9).



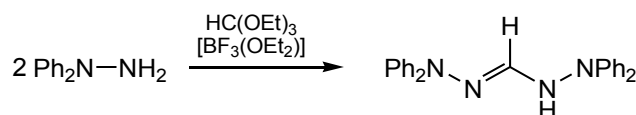
Schema 9: Synthese von 3-Phenylamidrazon nach PINNER.^[119]

Im Jahre 1957 konnten GRUNDMANN *et al.* zeigen, dass Dimethylhydrazin unter Ringöffnung mit 1,3,5-Triazin zum 1,1,5,5-Tetramethylhydrazidin reagiert (Schema 10).^[120]

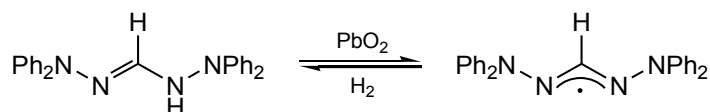


Schema 10: Ringöffnende Hydrazinolyse von 1,3,5-Triazin.^[120]

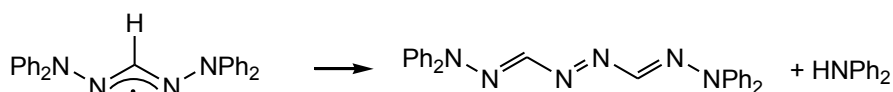
1964 berichteten KUHN *et al.* von einem 1,2,4,5-Tetraazapent-2-en, welches durch eine Kondensationsreaktion von Orthoameisensäureester mit *N,N*-Diphenylhydrazin in Gegenwart von BF_3 erhalten wurde (Schema 11).^[121] Dieses ungesättigte System ließ sich durch Umsetzungen mit Bleidioxid oder Silberoxid in ein blaugrünes Radikal überführen (Schema 12), welches sich beim Schmelzen oder längerem Stehen in Lösung unter Disproportionierung zu Diphenylamin, 1,1,8,8-Tetraphenyl-1,2,4,5,7,8-hexaaza-octa-2,4,6-trien und nicht näher charakterisierten polymeren Produkten (Schema 13) zersetzt. Als Reinsubstanz dagegen ist das Radikal wochenlang unzersetzt stabil.^[122]



Schema 11: Darstellung von 1,1,5,5-Tetraphenylhydrazidin nach KUHN.^[121]

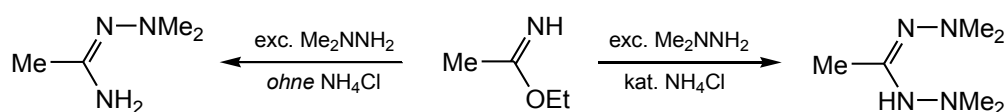


Schema 12: Oxidation von 1,1,5,5-Tetraphenylhydrazidin zum stabilen Hydrazidiny-Radikal.^[121]



Schema 13: Zersetzungsreaktion des 1,1,5,5-Tetraphenylhydrazidiny.^[121] Die von KUHN *et al.* beschriebenen harzigen Nebenprodukte, deren Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte, wurden weggelassen.

Fünf Jahre später (1969) stellten GOL'DIN *et al.* über eine ähnliche Route wie PINNER ausgehend vom Imidoester und zwei Äquivalenten *N,N*-Dimethylhydrazin in Gegenwart katalytischer Mengen Ammoniumchlorid 1,1,3,5,5-Pentamethylhydrazidin dar (Schema 14). In Abwesenheit der BRØNSTED-Säure verlief die Reaktion nur zum 1,1,3-Trimethylamidrazon.^[123]



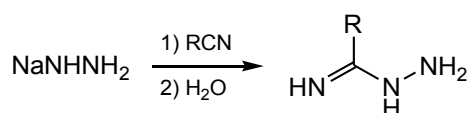
Schema 14: Hydrazinolyse von Acetimidoester nach GOL'DIN.^[123]

Anfang der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts schließlich beschrieben SMITH *et al.* die Synthesen von 1,1,4-Trialkylamidrazonen:^[124] Diese erhielten sie durch Methylierung von *N*-Methylamiden und Umsetzung mit einem *N,N*-Diorganohydrazin:



Schema 15: Hydrazinolyse von *O*-Methyl-*N*-methylacetamidium-methylsulfat.^[124]

Obwohl diese Liganden seit fast 130 Jahren bekannt sind, ist deren Koordinationschemie wenig untersucht worden. KAUFFMANN *et al.* berichteten als Erste über die Reaktion von Natriumhydrazid mit Nitrilen.^{23,[126a-b]} Die Reaktionsprodukte lieferten nach Hydrolyse Amidrazone:



Schema 16: Reaktion von Nitrilen mit Natriumhydraziden zum Amidrazon.^[126a-b]

Dabei ist zu vermuten, dass die Synthese über ein anionisches Amidrazon-Intermediat verläuft.

1.5.2 Synthese von Amidrazonido-Komplexen

Von Amidrazonen abgeleitete Komplexe wurden zuerst von LEWIS *et al.* im Jahre 1974 beschrieben.^[127a-c] Als Liganden wurden *N*-Heterozyklen wie Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin mit Hydrazinresten (-NHNH₂) in *ortho*-Stellung synthetisiert und mit Nickel(II)-Salzen unter Bildung kationischer Komplexe umgesetzt:

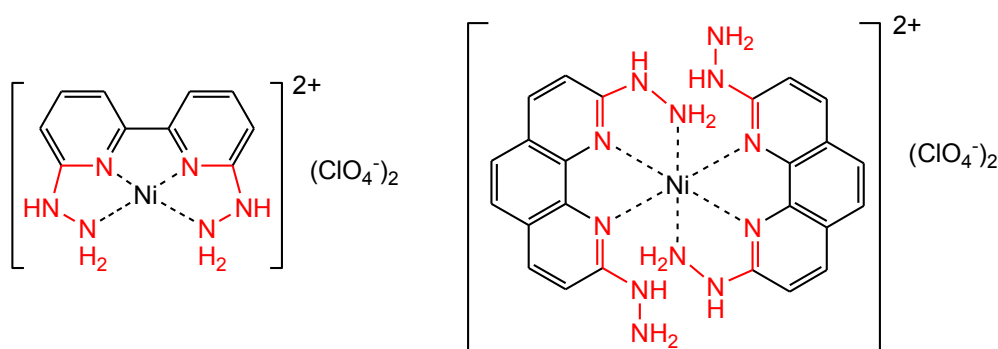
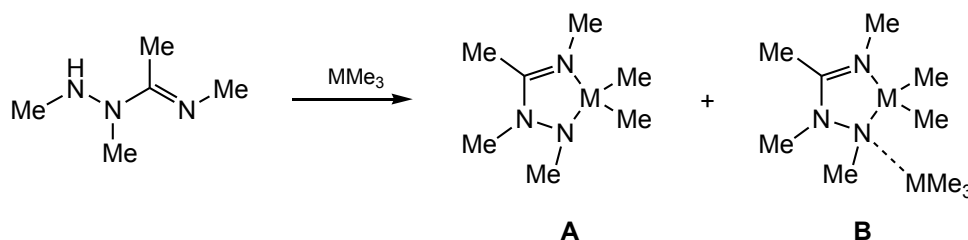


Abbildung 10: Nickel(II)-Komplexe mit *N*-heterozyklischen Amidrazon-Liganden.^[127a-c]

1980 berichteten GERSTNER *et al.* von den ersten Hauptgruppen-Amidrazonid-Komplexen.^[128a] Hierfür synthetisierten sie *N,N',N''*-Trimethylacetamidrazon und setzten es mit den Trimethylverbindungen der Elemente Aluminium, Gallium und Indium um. Dabei stellten sie fest, dass die Umsetzungen mit GaMe₃ und [InMe₃(Et₂O)] zu Produktgemischen führen und sich

²³ Für das reaktivere Dicyan ist berichtet worden, dass es schon bei Raumtemperatur mit neutralem Hydrazin reagiert unter Bildung des Oxaldiamidrazons, siehe [125].

nur die Galliumderivate **A** und **B** (siehe Schema 17) in sauberer Form isolieren lassen. Aus der Reaktion mit Trimethylaluminium konnten keine analogen Chelatkomplexe gewonnen werden, da es in diesem Fall zu nicht näher beschriebenen Nebenreaktionen kommt.



Schema 17: Synthese von Gruppe 13-Amidrazonido-Komplexen.^[128a] M = Ga, In.

Im Zuge der Entwicklung neuer Krebs-Medikamente auf Platin-Basis erschien 1985 ein Patent, in dem Platin(II)dichlorid-Komplexe mit einem Amidrazon oder Aminoguanidin als zusätzlichem Liganden geschützt wurden.^[128b]

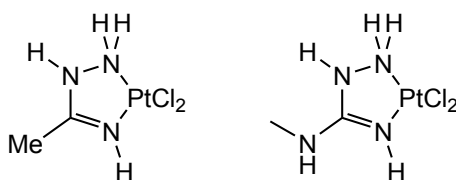
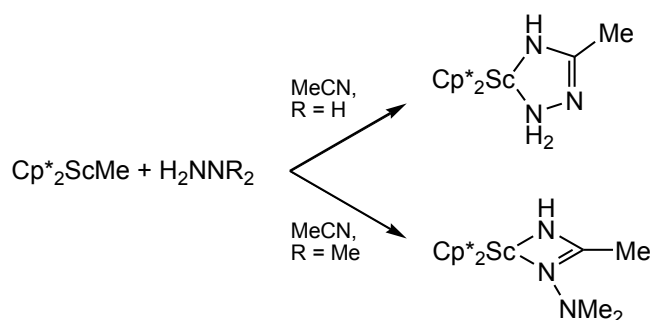


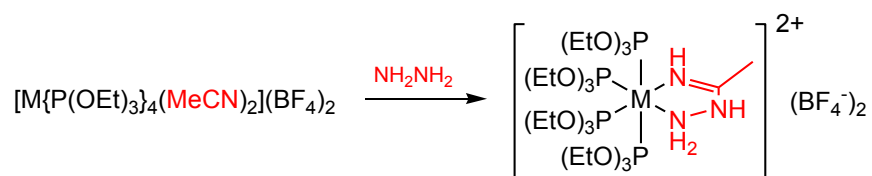
Abbildung 11: Platin(II)-Komplexe auf Basis von Amidrazonen und Aminoguanidinen.^[128b]

Die Forschergruppe um BERCAW konnte im Jahre 1990 Scandium-Amidrazonid-Komplexe isolieren, die durch die Solvolyse von Hydrazido-Komplexen in Acetonitril erhalten wurden (Schema 18).^[129] Es konnte anhand zweier Kristallstrukturen gezeigt werden, dass in Abhängigkeit der Substituenten des Hydrazinderivates zwei verschiedene Koordinationsmuster möglich sind:



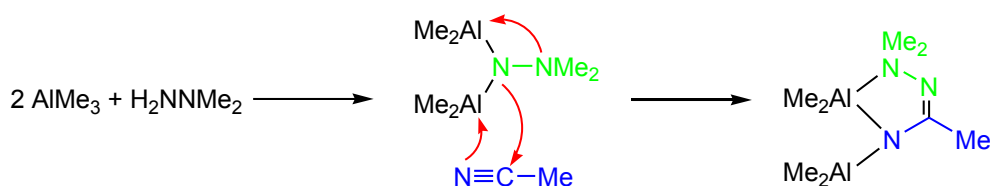
Schema 18: Darstellung von Scandiumdicyclopentadienylamidrazonid-Komplexen.^[129]

Wenige Jahre später stellten ALBERTIN *et al.* bei ihren Untersuchungen zur Darstellung von Gruppe 8-Hydrazin-Komplexen fest, dass Hydrazine an die Coliganden (Acetonitril) ihrer als Vorläufer verwendeten Komplexe addieren (Schema 19).^[130a-c]



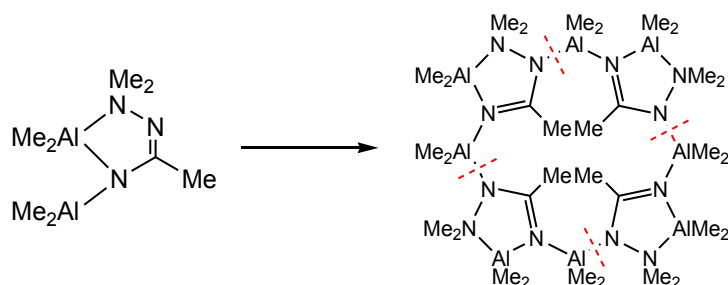
Schema 19: Hydrazinolyse von Acetonitril-Komplexen. M = Fe, Ru, Os.^[130a-c]

Durch eine umgekehrte Reaktionsfolge konnten GIBSON *et al.* Dimethylaluminium-Komplexe mit Amidrazoniden isolieren.^[131] Sie solvolysierten die Produkte aus den Umsetzungen von Trimethylaluminium und 1,1-Dimethylhydrazin in Acetonitril. Dabei erfolgte eine Insertionsreaktion der CN-Dreifachbindung in die Aluminium-Hydrazid-Bindung:



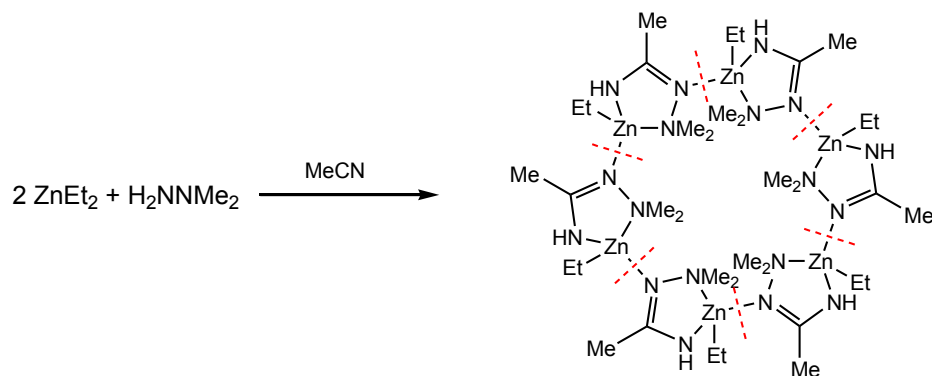
Schema 20: Hydrazinolyse von Trimethylaluminium mit anschließender Solvolyse durch Acetonitril.^[131]

Anschließend zyklisieren diese Intermediate (siehe Schema 21):



Schema 21: Tetramerisierung der Bis(dimethylaluminium)amidrazonid-Komplexe.^[131]

Eine analoge Verbindung wurde von der gleichen Forschergruppe aus der Umsetzung von Diethylzink mit Dimethylhydrazin und Acetonitril erhalten:^[132]



Schema 22: Hydrazinolyse von Diethylzink mit anschließender Solvolyse in Acetonitril und Tetramerisierung.^[132]

2003 wurde von der FA. BASF ein Patent angemeldet, welches Komplexe mit neutralen Amidrazonen an Nickel(II)- und Palladium(II)halogeniden schützt.^[133] Diese Komplexe sollen Anwendung in der (Co)Polymerisation von Olefinen finden:

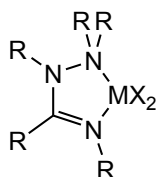


Abbildung 12: Patentrechtlich geschützte Amidrazonid-Komplexe für Polymerisationsreaktionen. M = Ni, Pd, Pt.^[133]

2004 konnten BILDSTEIN *et al.* zeigen, dass sich Amidrazonido-Komplexe^[134a] wie auch die ihnen strukturverwandten Amidinato-Komplexe^[134b] zur Polymerisation von Ethen eignen.²⁴ Dazu stellten sie eine Vielzahl von verschiedenen substituierten Benzamidrazonen dar und komplexierten verschiedene Übergangsmetallkationen (u. a. Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ni^{2+}) (Abbildung 13). Die erhaltenen Komplexe polymerisierten Ethen nach Aktivierung mit MAO:

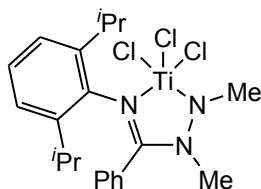
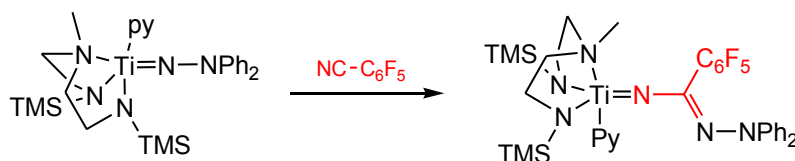


Abbildung 13: Titan-Amidrazonid-Komplex für Polymerisationsreaktionen.^[134a]

2010 gelang es der Forschergruppe um MOUNTFORD, aus der Insertionsreaktion eines Nitrils in die Titan-Stickstoff-Doppelbindung einer *end-on*-gebundenen Hydrazido-Funktionalität eines Titan-Komplexes einen Amidrazon-Komplex zu erhalten, dessen Amidrazon-Einheit dianionisch η^1 -gebunden vorliegt.^[135] Dies steht im Gegensatz zu den anderen bisher strukturell charakterisierten Komplexen, in denen das Amidrazon als chelatisierender Ligand gebunden ist.



Schema 23: Reaktion eines Nitrils mit einem η^1 -Hydrazido-Komplex unter Bildung eines η^1 -Amidrazonids.^[135]

CRIMMIN *et al.* berichteten 2011 von Komplexen der Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Iridium mit trisubstituierten Benzamidrazonen.^[136] Für einen Komplex konnten sie durch eine Kristallstrukturanalyse zeigen, dass Benzamidrazone als Substrate für C-H-Aktivierungen dienen können:

²⁴ Die Forschergruppe hinter BILDSTEIN *et al.* ist auch die Erfindergruppe des oben genannten Patents EP1336615A der BASF aus dem Jahre 2003.

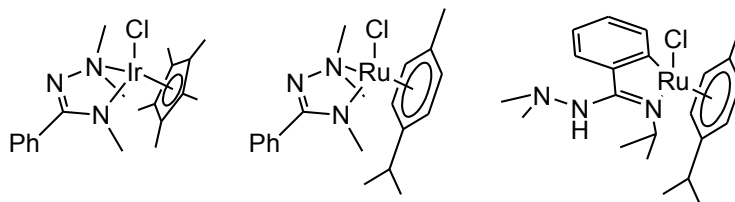


Abbildung 14: Benzamidrazonid-Komplexe der Platinmetalle Ruthenium und Iridium.^[136]

Während einige der beschriebenen Verbindungen Produkte von unvorhergesehenen Solvolysereaktionen sind, haben (abgesehen von den in den Patenten erwähnten Komplexen) die gezielt dargestellten Amidrazonide bisher keine technisch relevante Anwendung gefunden.

1.5.3 Synthese von Hydrazidin- und Hydrazidinato-Komplexen²⁵

Im Gegensatz zu den Amidrazonen ist die Zahl und Vielfalt der Hydrazidin-Komplexe geringer. Die Liganden dieser Komplexe basieren auf substituierten Phthalazinen:

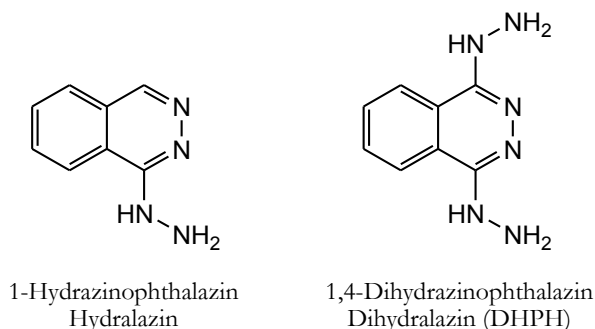


Abbildung 15: Hydrazinsubstituierte Phthalazin-Liganden.

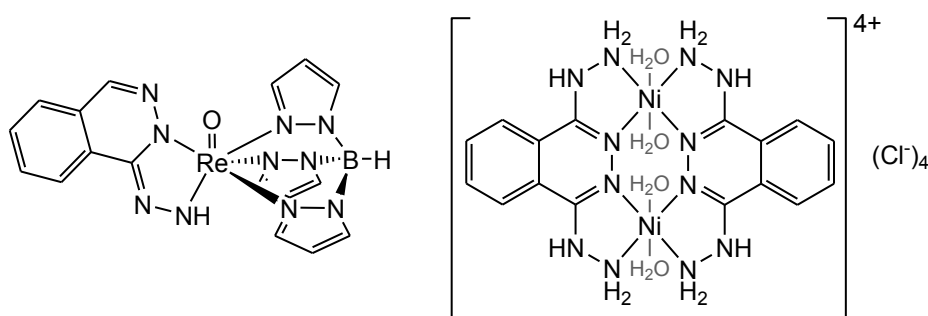
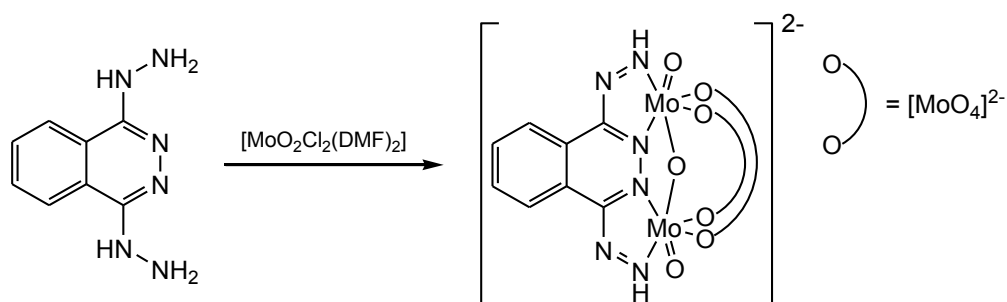


Abbildung 16: (Di)Hydrazinophthalazin-Komplexe des Rheniums und des Nickels.^[137a,b]

Das Interesse an diesen Komplexen erwächst zum einen aus der medizinischen Relevanz der Liganden, da Hydralazin 1977 auf die Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der WHO gesetzt

²⁵ Die im Folgenden vorgestellten Komplexe sind keine Hydrazidin-Komplexe im eigentlichen Sinne, da Hydrazidine der allgemeinen Formel $R_2N-N=C(R)-NH-NR_2$ entsprechen, während die in diesem Abschnitt beschriebenen Liganden eher als **Bishydrazon**/*hydrazine* $C=N-N=C(R)NH-NR_2$ zu bezeichnen sind. Hydrazidin-Komplexe im strengeren Sinne sind **bisher nicht beschrieben** worden.

wurde.^{26,[138]} Zum anderen sind speziell der Ligand Dihydralazin und seine daraus dargestellten dinuklearen Komplexe wichtige Modellsustanzen, um Superaustauschprozesse zwischen zwei Metallkationen zu untersuchen. 1969 zeigten ANDREW *et al.* an dem Bis(dihydralazino)nickel(II)-Komplex (Abbildung 16, rechts),^[137b] dass dessen magnetisches Moment mit sinkender Temperatur abnimmt. Dieser Befund wurde auf eine antiferromagnetische Kopplung der beiden d^8 -h.s. Kationen im Komplex zurückgeführt. Ähnliche Phänomene treten auch in analogen Cobalt-Komplexen auf.^[137b] Das Redoxverhalten des Liganden wurde durch die Bildung eines Mo-Komplexes unter Oxidation der Hydrazin-Substituenten zu Diazen-Einheiten gezeigt:^[139]



Schema 24: Oxidation und Komplexierung ausgehend von Dihydralazin und $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$.^[139]

1992 ist es TANDON *et al.* gelungen, einen Cu(II)-Komplex des Dihydralazin darzustellen.^[140] Das ist in Anbetracht der Tatsache, dass Hydrazine durch Cu^{2+} oxidiert werden, erstaunlich. Die Forschergruppe bediente sich dabei einer Transmetallierungsreaktion: Zunächst wurde die Blei-Verbindung Bis(dihydrazalino)blei(II)diperchlorat dargestellt und diese mit einem Überschuss von Kupfer(II)perchlorat umgesetzt. Dabei konnte neben geringen Mengen des Oxidationsproduktes Bis(phthalazinato)kupfer(II)diperchlorat der zweikernige Komplex $[\text{Cu}_2(\text{DHPH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ als Perchlorat isoliert und kristallstrukturtechnisch untersucht werden. Arbeiten, die über die pharmakologischen oder koordinationschemischen Untersuchungen hinausgehen, sind mit Hydrazidinen nicht veröffentlicht worden.

²⁶ Hydralazin dient als Medikament bei akutem Bluthochdruck schwangerer Frauen. Dihydralazin ist weniger verbreitet, ist aber ebenfalls ein vasodilatatorisches Präparat.

1.5.4 Weitere Komplexe mit hydrazinbasierten Liganden

Triaminoguanidine

Hydrazidine können als „N-amierte“ Amidine angesehen werden, also als Verbindungen, die an den Stickstoffatomen eines Amidins noch weitere Aminogruppen aufweisen. Dies lässt sich auf die den Amidinen verwandten Guanidine übertragen (Abbildung 17).

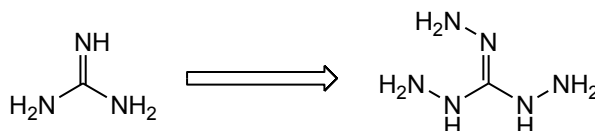
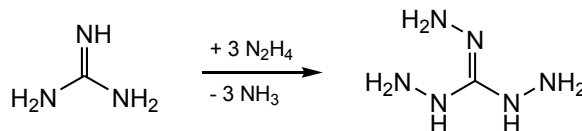


Abbildung 17: Analogie zwischen Guanidin und Triaminoguanidin.

Diese Verbindungsklasse ist seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt und lässt sich relativ einfach aus Guanidin und drei Äquivalenten Hydrazin gewinnen:^[141]



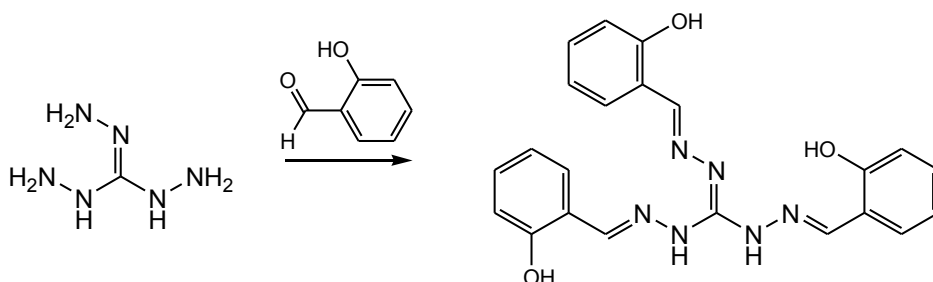
Schema 25: Darstellung von Triaminoguanidin (kurz: TAG) aus Guanidin.^[141]

Während die Verwendung als Explosivstoff und als Treibstoff für Feststoffraketen eindringlich untersucht und die daraus gewonnen Erkenntnisse schon vergleichsweise früh patentiert wurden,^[142] ist das Potential dieser Verbindung als Komplexligand erst Ende des 20. Jahrhundert erkannt worden:

1949 beschrieben JENSEN *et al.* den ersten Komplex mit Triaminoguanidin als Komplexliganden.^[143] Durch die Umsetzung von Nickelsulfat und Triaminoguanidiniumchlorid im Basischen konnten sie einen äußerst luftempfindlichen rose-farbenen Feststoff isolieren. Erst fünfzig Jahre später erhielten SÁVEL'EVA *et al.* aus der Umsetzung von Triaminoguanidin mit Kupfer(II)chlorid im stark sauren Milieu den 1:1-Komplex $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{TAG})]\text{Cl}$.^[144] Der niedrige pH-Wert der Reaktionslösung unterdrückt die Reduktion des Hydrazinderivates, die bei höheren pH-Werten für Reaktionen von Hydrazinen mit Kupfer(II)-Salzen prominent sind.^[30] Die kationischen $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{TAG})]^+$ -Einheiten lagern sich durch zwischen den Kupferatomen verbrückenden Chloratomen und durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH- und den CuCl-Funktionalitäten zu Schichten zusammen.

Triiminoguanidine

Etwa zur gleichen Zeit (2000) veröffentlichte die Forschergruppe um OPPEL ihre ersten Ergebnisse bezüglich der Synthese ausgehend von Triaminoguanidinhydrazonderivaten (siehe Schema 26 und Abbildung 18):^[145, 146a-f]



Schema 26: Darstellung eines Triiminoguanidin-Liganden ausgehend von Triaminoguanidin und Salicylaldehyd.^[145]

Diese Liganden sind in der Lage, drei Kationen zu binden und die daraus erhaltenen Komplexe sind in erster Näherung planar. Durch Verbrückung über die basischen Phenoxy-Einheiten findet häufig eine Tetramerisierung dieser Einheiten in Form eines Tetraeders statt (Abbildung 18).

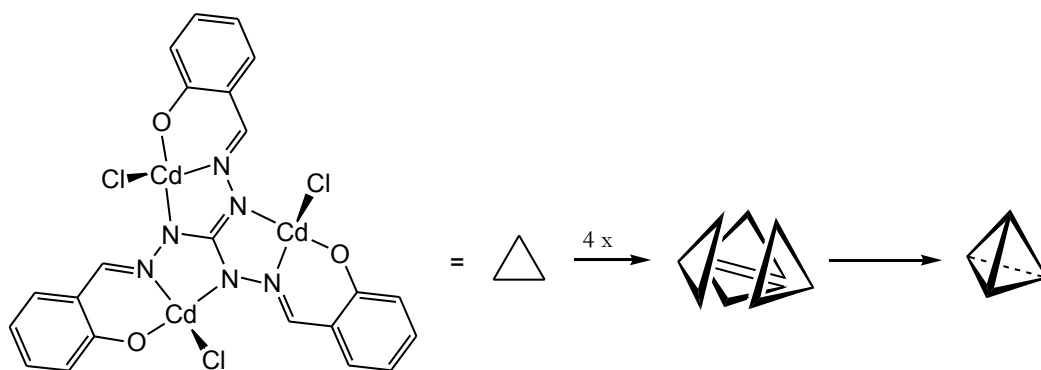


Abbildung 18: Tetramerer Cadmium-Komplex ausgehend von einem Triiminoguanidin. Die planaren Monomere lagern sich in einer Tetraederform zusammen.

N-Aminoalkyl-amidine

Andere Liganden auf Amidin-Basis mit einer weiteren Donorfunktionalität in einer Seitenkette sind die von BRANDSMA *et al.* untersuchten N-Aminoalkyl-amidine. Diese sind Isomere der Amidrazone, besitzen jedoch mindestens eine Methylen-Gruppe zwischen dem Amidinat-Stickstoffatom und dem Stickstoffatom der Seitenkette. Ein daraus dargestellter Vanadium-Komplex wurde erfolgreich in der Ethen-Polymerisation getestet (siehe Abbildung 19).^[147]

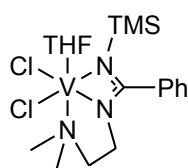


Abbildung 19: Von BRANDSMA *et al.* beschriebener Amidinat-Komplex mit angehängter Donorfunktionalität.^[147]

Seitdem wurden mehrere Komplexe analoger Liganden beschrieben, jedoch wiesen diese mindestens eine Methylen-Brücke zwischen Amidinat-Stickstoff und der angehängten Donorfunktionalität auf.^[73d,148a-c] Veröffentlichungen zu dem Thema ALD/CVD mit diesen Liganden sind bisher nicht erschienen.

2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, Präkursoren zu finden, die als potentielle Kandidaten in CVD- und ALD-Prozessen, bevorzugt für Metallnitrid- oder N-dotierte III-V-Halbleiter-Schichten, dienen können.

Da sowohl Amidin-Komplexe als auch Hydrazinderivate bisher gute Ergebnisse in der Gasphasenepitaxie solcher Verbindungen gezeigt haben, soll sowohl das Konzept der flüchtigen Komplexe (bedingt durch die Amidin-Chelat-Liganden) als auch das des leichten Zerfalls und der *in situ*-Reduktion (durch die Hydrazinderivate) kombiniert werden. Dabei sollen Liganden bzw. Komplexe dargestellt werden, die im Amidin-Gerüst eine schwache N-N-Einfachbindung aufweisen, um so eine Sollbruchstelle im Molekül zu erzeugen, die die thermische Zersetzung der Verbindungen erleichtern soll. Außerdem soll durch das vergleichsweise hohe Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff die Inkorporation kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen minimiert werden. Des Weiteren soll für Hauptgruppenelementkomplexe untersucht werden, ob es möglich ist, stabile Hydridkomplexe mit dem favorisierten Liganden darzustellen, da diesen in der CVD verschiedener Materialien günstige Eigenschaften wie niedrige Zerfallstemperaturen und phasenreine Abscheidungen zukommen sollten.

Als Liganden, die die obengenannten Bedingungen erfüllen, kommen Amidrazone und Hydrazidine in Betracht. Von diesen sollten sich Komplexe ableiten lassen, die den bisher bekannten Amidinato-Komplexen ähnlich sind (siehe Abbildung 20):

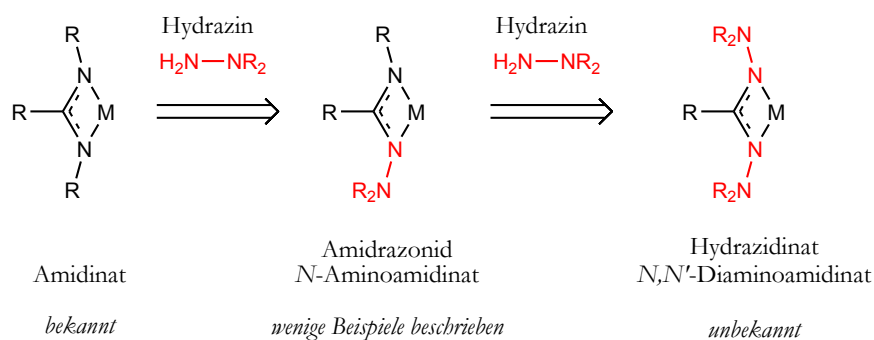


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Zielkomplexe ausgehend von den N-Aminosubstituierten Amidinat-Liganden Amidrazonid und Hydrazidinat.

3 Synthese der Amidrazon- und Hydrazidin-Liganden

In der vorliegenden Arbeit wurden die Liganden *N*-Dimethylaminoacetamidin (H_2mdma , **1**)²⁷, *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidin ($Hdama$, **2**), *N*-Dimethylamino-*N'*-iso-propylacetamidin ($Hdapa$, **3**) und *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin ($Hbdma$, **4**) dargestellt (siehe Abbildung 21).

Die Liganden **1**, **2** und **4** sind literaturbekannte organische Verbindungen^[123,149], während das Amidrazon-Derivat **3** im Verlaufe der vorliegenden Arbeit erstmalig synthetisiert und charakterisiert wurde.

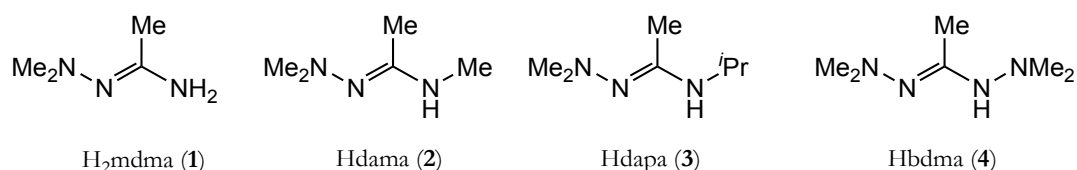
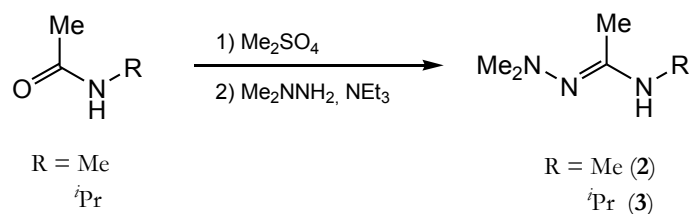


Abbildung 21: In dieser Arbeit verwendete Komplexliganden.^[123,149,150]

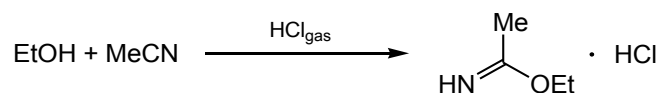
Die Synthesen verlaufen weitestgehend nach den veröffentlichten Vorschriften von GOL'DIN *et al.*^[123] und SMITH *et al.*^[149] über die Reaktion einer aktivierten Amido-Verbindung mit dem starken Nucleophil Dimethylhydrazin. So kann durch *O*-Alkylierung von *N*-Alkylacetamid mittels Dimethylsulfat und anschließender Umsetzung mit *N,N*-Dimethylhydrazin in Anwesenheit einer Hilfsbase in Methanol (bzw. *iso*-Propanol) das *N*-Dimethylamino-*N'*-alkylacetamidin gewonnen und durch anschließende Destillation bei vermindertem Druck das flüssige Produkt **2** bzw. **3** rein erhalten werden.^[150]



Schema 27: Synthese von *N*-Dimethylamino-*N'*-alkylacetamidin.^[149,150]

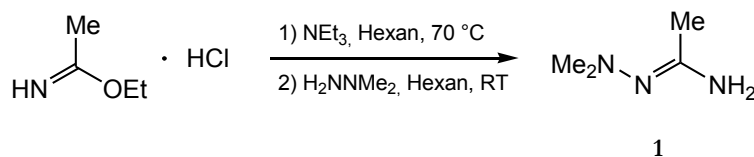
Die Liganden H_2mdma und $Hbdma$ werden über die Reaktion von Acetimidoethylester (in Form seines Hydrochlorides) mit einem respektive zwei Äquivalenten Dimethylhydrazin gewonnen. Die zweifache Einführung der Hydrazineinheit erfolgt im Gegensatz zur Synthese von H_2mdma bei höheren Temperaturen (25°C vs. 95°C). Das Edukt Acetimidoesterhydrochlorid wird aus der Addition von Ethanol an Acetonitril in Anwesenheit von trockenem HCl gewonnen:

²⁷ Die Abkürzungen wurden gewählt, um die Analogien zwischen den Amidrazonen bzw. Hydrazidinen mit der Stoffklasse der Amidinate deutlich zu machen. Das erste "m" in H_2mdma steht für "mono", womit verdeutlicht werden soll, dass im Gegensatz zum $Hbdma$ nur eine Dimethylaminoeinheit im Molekül vorhanden ist.

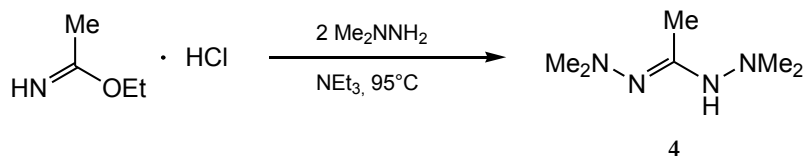


Schema 28: Darstellung von Acetimidoesterhydrochlorid nach PINNER.^[151]

Die Liganden **1** und **4** werden in Anlehnung an die Arbeiten von GOL'DIN *et al.* dargestellt. Die Autoren synthetisierten H₂mdma und Hbdma lösungsmittelfrei durch die Reaktion des freien Acetimidoesters mit 1,1-Dimethylhydrazin (siehe Schema 14). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf die Isolierung des freien Acetimidoesters verzichtet, da dieser in freier Form nicht unbegrenzt stabil ist. Stattdessen erfolgte die Synthese von **1** und **4** ausgehend vom lagerbaren und leicht zugänglichen Hydrochlorid (siehe Schema 29 und 30):



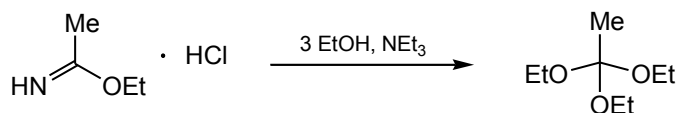
Schema 29: Darstellung von H₂mdma (**1**).



Schema 30: Darstellung von Hbdma (**4**).

Triebkraft bei diesen Reaktionen ist die Eliminierung von Alkoholen (für H₂mdma, Hdama und Hdapa) unter Bildung einer mit höherer Mesomeriestabilisierung verbundenen Verbindung bzw. der irreversiblen Eliminierung von Ammoniak (Hbdma), der gasförmig aus dem System entweicht. Das H₂mdma stellt einen niedrig schmelzenden, sublimierbaren Feststoff dar, der sich sehr gut aus heißem Hexan umkristallisieren lässt, Hbdma ist im Gegensatz dazu eine bei vermindertem Druck destillierbare Flüssigkeit. Der Umstand, dass H₂mdma bei Raumtemperatur fest ist, deutet auf starke intermolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) hin, sodass das Potential dieser Verbindung als möglicher CVD-Präkursor wahrscheinlich geringer ist als das der drei anderen Liganden.

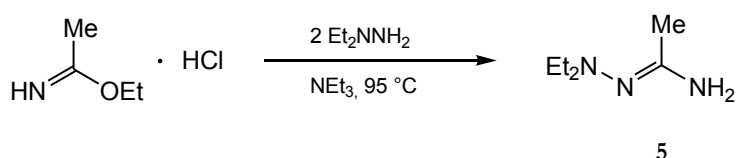
Über die beschriebenen Wege lassen sich die vier Amidin-Derivate mit geringen Aufwand in hohen Ausbeuten darstellen, wobei darauf zu achten ist, dass gerade bei der Darstellung von Hbdma mit einem größeren Überschuss an Dimethylhydrazin gearbeitet werden muss, da eine der Nebenreaktionen die Alkoholyse des Imidoesters zu Triethylorthoacetat ist.^[152] Die Bildung des Orthoesters konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Schema 31).



Schema 31: Alkohololyse von Acetimidooxyhydrochlorid.

Wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, ist die Synthese von Hbdma aus dem Triethylorthoacetat und Dimethylhydrazin in Anlehnung an die Arbeiten von KUHN *et al.* nicht möglich,^[121] sodass durch die Bildung des Triethylorthoacetates die Ausbeuten an Hbdma verringert werden.

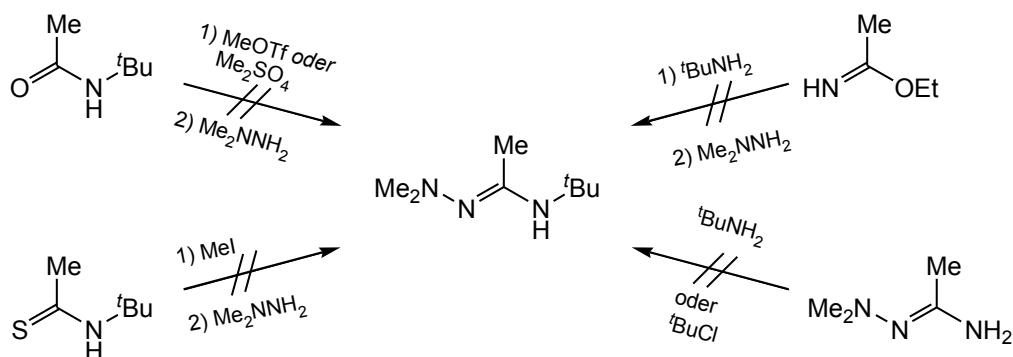
Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die dem Hbdma entsprechende Verbindung *N,N*-Bis(diethylamino)acetamidin nicht aus der Reaktion von zwei Äquivalenten *N,N*-Diethylhydrazin mit einem Äquivalent Acetimidooxyhydrochlorid in Triethylamin erhalten werden kann. Stattdessen bildet sich *N*-Diethylaminoacetamidin (5).



Schema 32: Bildung von *N*-Diethylaminoacetamidin aus *N,N*-Diethylhydrazin und Acetimidooxyhydrochlorid.

Sowohl die Verbindung 5 als auch das gewünschte disubstituierte Produkt *N,N'*-Bis(diethylamino)acetamidin konnte von GOL'DIN über die freie Base Acetimidoethylester und *N,N*-Diethylhydrazin lösungsmittelfrei dargestellt werden.^[153] Damit zeigen sich die Grenzen der Hydrazidin-Synthese nach der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode.

Es wurde auch die Zugänglichkeit eines höher substituierten Amidrazons, dem *N*-Dimethylamino-*N'*-*tert*-butylacetamidin, untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass es über die bisher beschriebenen Syntheserouten nicht möglich ist, *N*-Dimethylamino-*N'*-*tert*-butylacetamidin darzustellen (siehe Schema 33).



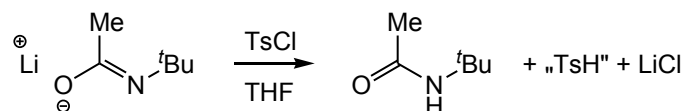
Schema 33: Misslungene Syntheserouten zu *N*-Dimethylamino-*N'*-*tert*-butylacetamidin.

Synthesewege wie die

- Methylierung von *tert*-Butylacetamid mit Dimethylsulfat und Hydrazinolyse mit *N,N*-Dimethylhydrazin,
- Methylierung von *tert*-Butylacetamid mit Methyltriflat und Hydrazinolyse mit *N,N*-Dimethylhydrazin,
- Methylierung von *tert*-Butylthioacetamid mit Methyljodid und Hydrazinolyse mit *N,N*-Dimethylhydrazin,
- Umsetzung von Acetimidoethylesterhydrochlorid mit *tert*-Butylamin und anschließender Hydrazinolyse,
- Umsetzung von H₂mdma mit *tert*-Butylamin sowie
- Umsetzung von H₂mdma mit *tert*-Butylchlorid

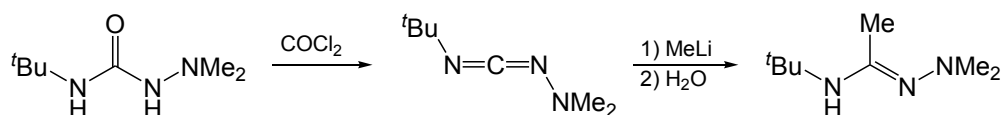
führten entweder zur Isolierung des *tert*-Butylacetamids (a-c in Schema 33) oder ergaben keine Reaktion (d-f in Schema 33).

Versuche, *tert*-Butylacetamid zu deprotonieren und mit Tosylchlorid eine gute Abgangsgruppe einzuführen, die dann mit Hydrazin abgespalten werden kann, sollten nach ASENSIO *et al.* daran scheitern, dass lithiiertes *tert*-Butylacetamid mit Tosylchlorid Redox-Reaktionen eingeht und *tert*-Butylacetamid zurückgewonnen wird.^[156] Als Protonenquelle geben die Autoren das Lösungsmittel THF an.^[157]



Schema 34: Reduktion von Tosylchlorid durch Lithium-*tert*-butylacetamid.^[156,157]

Möglicherweise gelingt die Synthese durch die Umsetzung des unsymmetrischen Carbodiimids *t*BuNCNNMe₂ mit Methyllithium: *t*BuNCNNMe₂ lässt sich durch Phosgenierung des Semicarbazids *t*BuNHCONHNMe₂ gewinnen (siehe Schema 35).^[158]

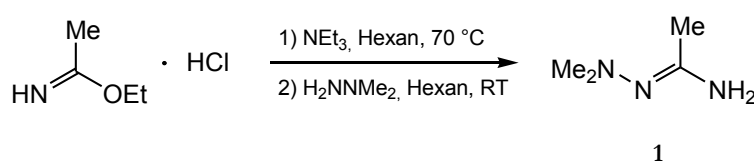


Schema 35: Vorschlag für die Darstellung von *N*-Dimethylamino-*N'*-*tert*-butylacetamidin.

Im Folgenden werden die Verbindungen *N*-Dimethylaminoacetamidin (H₂mdma, **1**) und *N*-Diethylaminoacetamidin (**5**) näher beschrieben.

3.1 Beschreibung der Verbindung $\text{Me}_2\text{NNCMeNH}_2$ (**1**, H_2mdma)

Das Amidrazon H_2mdma (**1**) wurde aus der Reaktion von Dimethylhydrazin mit Acetimidoesterhydrochlorid in Dichlormethan mit Triethylamin als Hilfsbase bei Raumtemperatur erhalten. Eine andere Möglichkeit der Synthese besteht in der Umsetzung der freien Base Acetimidoester mit einem Äquivalent Dimethylhydrazin in Hexan. Dies hat den Vorteil, dass nach Heißfiltration und Abkühlen der Lösung das Produkt in kristalliner Form analysenrein erhalten werden kann. Die Verbindung wurde erstmals von GOL'DIN *et al.* dargestellt und charakterisiert,^[123] weswegen sich die folgende Beschreibung auf die Diskussion der Kristallstruktur beschränkt.



Schema 36: Darstellung der Verbindung H_2mdma (**1**).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Hexan erhalten. H_2mdma kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/c1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

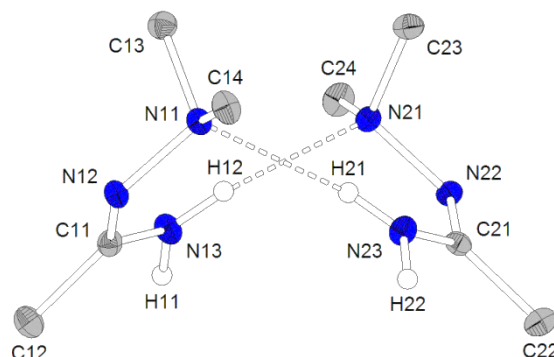


Abbildung 22: Darstellung der asymmetrischen Einheit von H_2mdma (**1**). Ausgewählte Bindungslängen: C11-C12: 1.497(2) Å, C11-N12: 1.297(2) Å, C11-N13: 1.348(2) Å, C21-C22: 1.499(2) Å, C21-N22: 1.298(1) Å, C21-N23: 1.348(2) Å, N11-N12: 1.455(1) Å, N21-N22: 1.454(1) Å, N11-N23: 3.113(1) Å, N13-N21: 3.067(2) Å; N13-H11: 0.900(16) Å, N13-H12: 0.889(17) Å, N23-H21: 0.874(15) Å, N23-H22: 0.908(16) Å, N11-H21: 2.272(14) Å, N21-H12: 2.219(17) Å.

Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Die Bindungslängen der beiden Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig (Tabelle 1). Im Gegensatz zum Diethylaminoamidin-Hydrat $5 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ liegen die Moleküle nicht als über ein Inversionszentrum ineinander überführbares Dimer vor. Stattdessen liegt eine nahezu ideale zweizählige Drehachse zwischen den beiden Molekülen vor. Dies zeigt sich darin, dass die Einzelmoleküle so ähnlich angeordnet sind wie in den Verbindungen **28**, **30** und **31**, wenn man sich die Atome Aluminium

bzw. Gallium als nicht vorhanden vorstellt. Die vorgenannte Drehachse verläuft dann entlang der hypothetischen Achse Al1-H1, Ga1-H1 und Al1-C1.

Die NH-Protonen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden, die Methylprotonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

H₂mdma liegt im Festkörper als Z-konfigurierte Verbindung mit lokalisierten C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindungen vor. Das führt dazu, dass die Atome N11-N12-C11-N13 bzw. N21-N22-C21-N23 nahezu ideal in einer Ebene liegen.

Bindungslängen		
	Molekül 1	Molekül 2
C=N	1.297(2) Å	1.298(2) Å
C-NH ₂	1.348(2) Å	1.348(2) Å
N-N	1.455(2) Å	1.454(1) Å

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen der beiden unabhängigen Moleküle von **1**.

Ein Vergleich mit anderen Amidrazonen zeigt keine Auffälligkeiten (Abbildung 23).

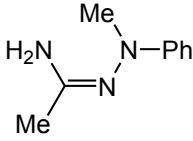
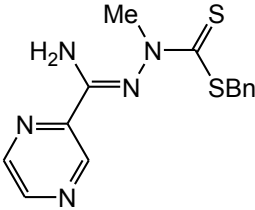
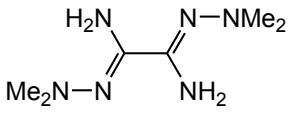
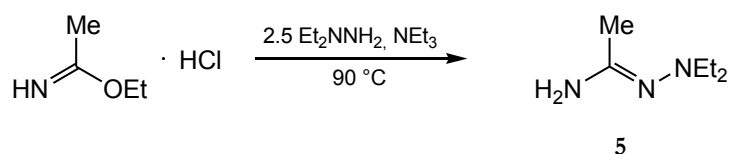
			
A ^[132]			
			
B ^[154]			
			
C ^[155]			
C-NH ₂	1.345(2) Å	1.399(2) Å	1.347(4) Å
C=N	1.299(2) Å	1.288(2) Å	1.286(4) Å
N-NR ₂	1.459(2) Å	1.418(2) Å	1.450(4) Å

Abbildung 23: Verschiedene Amidrazone.^[132,154,155] Die Verbindungen **A-C** sind im Festkörper Z-konfiguriert.

3.2 Beschreibung der Verbindung $(\text{Et}_2\text{NNCMcNH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 1/4 \text{ H}_2\text{O}$)

Das Hydrat der Verbindung *N*-Diethylaminoacetamidin wurde bei dem Versuch gewonnen, das dem Hbdma (*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin) analoge *N,N'*-Bisdiethylaminoacetamidin aus der Umsetzung von *N,N*-Diethylhydrazin mit Acetimidoesterhydrochlorid in Triethylamin darzustellen.



Schema 37: Darstellung der Verbindung *N*-Diethylaminoacetamidin.

Bei der Destillation der mit KOH-Lösung gewaschenen Reaktionslösung wurden farblose Kristalle neben dem flüssigen Hauptprodukt *N*-Diethylaminoacetamidin erhalten. Dies zeigt, dass das Verfahren zur Darstellung der Hydrazidine ausgehend von Acetimidoesterhydrochlorid, *N,N*-Diorganohydrazin und Triethylamin als Lösungsmittel nicht generell auf alle Hydrazidine zu übertragen ist. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I*12/*a*1 mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 24). In der Kristallstruktur sind vier unabhängige Moleküle $\text{H}_2\text{NCMcNNEt}_2$ sowie zwei halbe Moleküle Wasser enthalten,²⁸ die über ein Wasserstoffbrückennetzwerk miteinander verbunden sind. Die Moleküle unterscheiden sich kaum: Alle liegen in der *Z*-Konfiguration vor und weisen ähnliche Bindungslängen auf (siehe Tabelle 2).

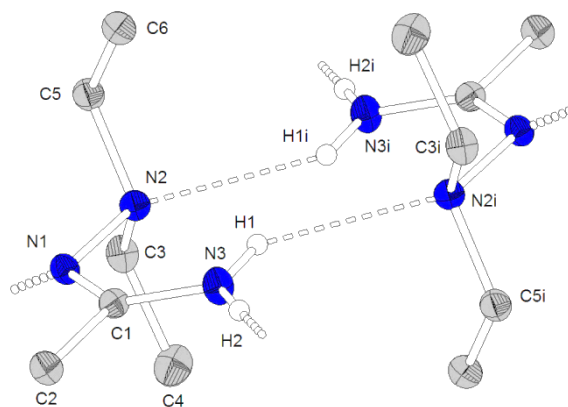


Abbildung 24: Molekülstruktur eines von vier inversionssymmetrischen Dimeren der Verbindung (5).

²⁸ Die Sauerstoffatome der beiden Wassermoleküle liegen auf einer C_2 -Achse.

Bindungslängen in 5				
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3	Molekül 4
C1-N1	1.298(2) Å	1.296(2) Å	1.295(2) Å	1.296(2) Å
C1-N3	1.342(2) Å	1.343(2) Å	1.345(2) Å	1.345(2) Å
N1-N2	1.463(2) Å	1.470(2) Å	1.466(2) Å	1.464(2) Å
N3-H1	0.91(2) Å	0.96(2) Å	0.87(2) Å	0.86(2) Å
N3-H2	0.84(2) Å	0.85(2) Å	0.84(2) Å	0.91(2) Å
N2-H1i	2.456(25) Å	2.397(22) Å	2.370(22) Å	2.460(26) Å
Bindungslängen im Wassermolekül				
	Molekül 1	Molekül 2		
O-H	1.00 Å	0.91(3) Å		

Tabelle 2: Vergleich der Bindungslängen der vier unabhängigen Moleküle von **5**· $\frac{1}{2}$ H₂O.

Die Bindungslängen von **5** liegen im Bereich der bisher strukturell charakterisierten Amidrazone (siehe Abbildung 23): Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen betragen 1.47 bis 1.51 Å (*C1-C2*, *C3-C4*, *C5-C6*), während die Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zum Teil einen erheblichen Doppelbindungscharakter zeigen (*C1-N3*), was unter anderem an der für eine π -Bindung erforderlichen koplanaren Anordnung der Wasserstoffatome und dem restlichen Ligandengerüst deutlich wird: Die Diederwinkel zwischen den Ebenen C2/C1/N2 und H1/N3/H2 liegen im Bereich zwischen 4.3 und 6.1°, die Winkelsummen um die Stickstoffatome N3 bei 359.9-360.0°. Die anderen Kohlenstoff-Stickstoffabstände liegen bei 1.47 und 1.49 Å (*C1-N3*, *C3-N5*, *C5-N5*).

Sowohl die NH- als auch die OH-Protonen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden, die Methylprotonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

Jedes unabhängige Molekül ist über ein Inversionszentrum mit einem symmetrieäquivalenten Molekül zu einem Dimer verbunden. Diese werden über Wasserstoffbrücken zusammengehalten, jedoch sind die Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Dimere größer als die zu den benachbarten Molekülen. Ausser den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen können auch intramolekulare ausgemacht werden: Die Winkel am N1-Atom (*112.7-113.9°*) liegen deutlich unter 120° und die Abstände zwischen der Diethylaminogruppe und dem Aminostickstoffatom (*N2-N3: 2.69-2.71 Å*) betragen weniger als die Summe der VAN DER WAALS-Radien, was auf attraktive Wechselwirkungen der NH₂- und der NEt₂-Gruppe (*N2-N3*) zurückzuführen ist.

Im Festkörper besteht das Hydrat **5**· $\frac{1}{4}$ H₂O aus untereinander verknüpften [5₄O]-Einheiten: In diesen sind die Sauerstoffatome des Kristallwasser über Wasserstoffbrücken mit vier Molekülen des Amidrazons verbunden (siehe Abbildung 25):

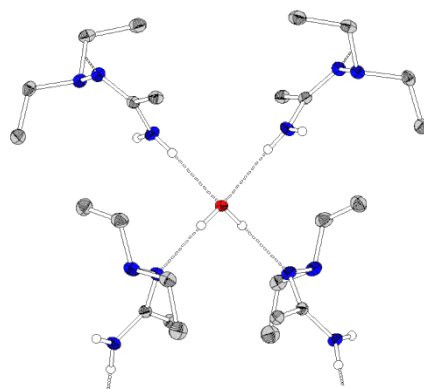


Abbildung 25: Umgebung des Kristallwassers im Festkörper.

Bei den $[5_4O]$ -Einheiten sind die Sauerstoffatome vollständig von vier Stickstoffatomen vierer Amidrazon-Molekülen umgeben. Da die Amidrazon-Moleküle durch ein Inversionszentrum mit einem weiteren symmetrieäquivalenten Molekül eines Amidrazons verbunden sind (siehe Abbildung 24 und 26), ergibt sich somit eine Anordnung der Sauerstoffatome wie sie z. B. im Cuprit (Cu_2O) zu finden ist.^[315] Aufgrund der Anwesenheit zweier symmetrieinäquivalenter Sauerstoffatomsorten bilden die Sauerstoffatome zwei sich gegenseitig durchdringende Diamant-Strukturen aus (siehe Abbildung 27).

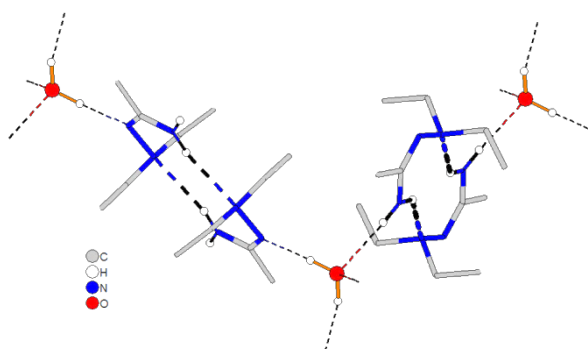


Abbildung 26: Verknüpfung der Sauerstoffatome durch dimere Einheiten des Amidrazons 5.

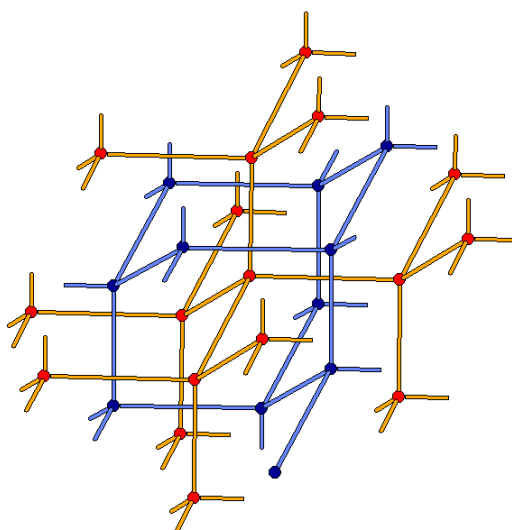
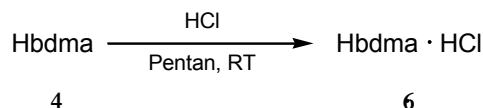


Abbildung 27: Anordnung der Sauerstoffatome im Hydrat $5 \cdot \frac{1}{4}H_2O$. Die Sauerstoffatome sind als rote bzw. blaue Kugeln dargestellt, die orangefarbenen bzw. blauen Bindungen symbolisieren eine dimere Einheit (5_2), die zwei Sauerstoffatome verbindet.

3.3 Beschreibung des *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinhydrochlorids (6)

Das Hydrochlorid des Hbdma kann durch Protonierung der Neutralverbindung in Pentan mit trockenem Chlorwasserstoff erhalten werden.



Schema 38: Darstellung von Hbdma·HCl (6).

Das Hydrochlorid ist ein farbloser Feststoff, der sich weder in aliphatischen noch aromatischen oder etherischen Lösungsmitteln löst, dafür aber eine beträchtliche Löslichkeit in polar protischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Wasser und eine gute Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln aufweist.

Die Verbindung wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementar- und Kristallstrukturanalyse identifiziert. In den ^1H -NMR-Spektren werden fünf Singulets beobachtet ($\delta_{\text{H}} = 2.17, 2.49, 2.50, 9.19$ bzw. 11.90 ppm). Dies deutet auf das Vorliegen der Verbindung in der geschlossenen Konformation in Lösung hin, da eine offene Struktur aufgrund der intramolekularen Spiegelebene nur drei Singulets zur Folge hätte (siehe Abbildung 28).

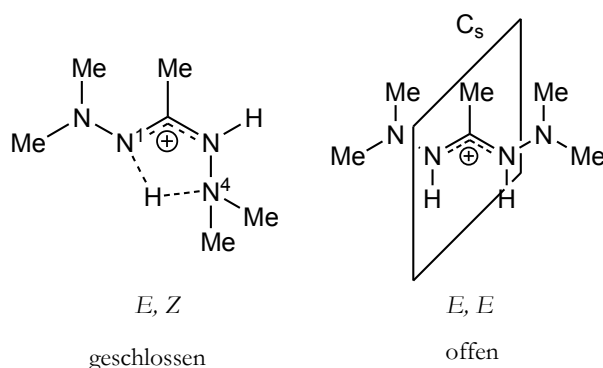


Abbildung 28: Verschiedene Konformationen von H_2bdma^+ .

Diese Konformation ist aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung energetisch günstiger als die *E, E*-Konformation.²⁹ Dies deutet auch der in der Kristallstruktur gefundene kurze Abstand N1-N4 (2.70 \AA , VAN DER WAALS Radius für Stickstoff: 1.6 \AA) an.

Einkristalle der Verbindung wurden als Nebenprodukt bei der Darstellung von $[\text{As}(\text{bdma})\text{Cl}_2]_n$ gewonnen³⁰. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit einem halben Äquivalent Toluol aus

²⁹ Zur Verdeutlichung werden die delokalisierten Bindungen zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Stickstoffatomen als Doppelbindungen betrachtet, da die *E/Z*-Nomenklatur nur für Doppelbindungen definiert ist.

³⁰ Die Synthese von $[\text{As}(\text{bdma})\text{Cl}_2]_n$ erfolgte durch die Reaktion von $\text{TMS}(\text{bdma})$ mit AsCl_3 . $\text{TMS}(\text{bdma})$ wurde *in situ* aus Libdma und TMSCl erzeugt. Möglicherweise war das Trimethylsilylchlorid durch geringe Mengen TMSOH

heißem Toluol aus. Sie weist die Raumgruppe $P2_1/c$ auf und kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die NH-Protonen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden, die Methylprotonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

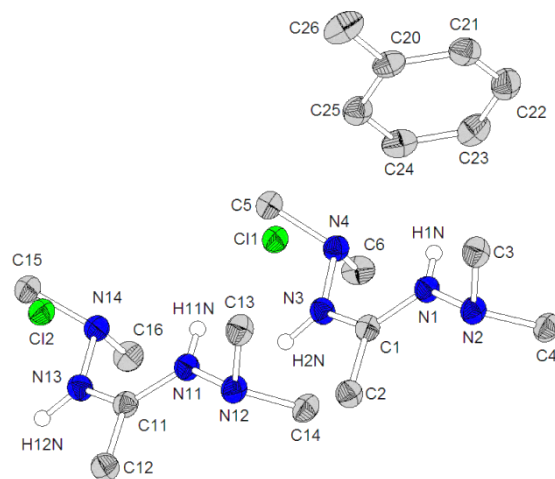
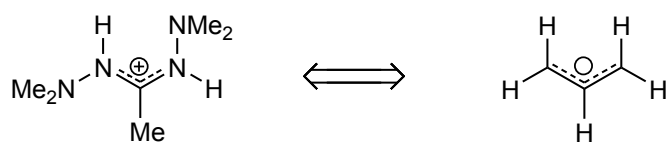


Abbildung 29: $[H_2bdma]Cl \cdot \frac{1}{2}Toluol$ im Festkörper ($6 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5CH_3$). Ausgewählte Bindungslängen: C1-N1: 1.317(3) Å, C1-N3: 1.314(3) Å, C11-N11: 1.317(3) Å, C11-N13: 1.314(3) Å, N1-N2: 1.417(2) Å, N1-Cl2: 3.227(2) Å, N3-N4: 1.416(2) Å, N3-Cl1: 3.111 (2) Å, N11-N12: 1.420(2) Å, N11-Cl1: 3.198(2) Å, N13-N14: 1.416(2) Å, N13-Cl2: 3.198(2) Å.

Die Verbindung weist ein dem Allylanion isoelektronisches, delokalisiertes 4π -Elektronensystem auf.



Schema 39: Isoelektronische Analogie zwischen H_2bdma^+ und $C_3H_5^-$.

Die Bindungslängen innerhalb der beiden unabhängigen Moleküle zeigen keine signifikanten Abweichungen voneinander (siehe Tabelle 3):

	Molekül 1	Molekül 2
C-C	1.488(3) Å	1.491(3) Å
C-N	1.313(3)/1.317(3) Å	1.314(3)/1.317(3) Å
N-N	1.417(2)/1.416(2) Å	1.420(2)/1.416(2) Å

Tabelle 3: Vergleich der Bindungslängen innerhalb der beiden unabhängigen Moleküle.

Dies zeigt sich zum einen darin, dass die Abstände zwischen den Atomen C1 - N1 und C1 - N3 (bzw. C11 - N11 und C11 - N13) sowie N1 - N2 und N3 - N4 (bzw. N11 - N12 und N13 - N14) mit 1.32 / 1.31 Å bzw. 1.42 / 1.42 Å nahezu identisch sind. Zum anderen weisen die

bzw. HCl verunreinigt. Beide Substanzen können in der Reaktion mit $AsCl_3$ als Protonenquelle für $Hbdma \cdot HCl$ dienen.

Winkelsummen um C1 (359°; um C11: 360°) bzw. die Winkel um N1 und N3 (119 und 120°; für N11 und N13: 119 und 120°) auf die für sp^2 -hybridisierte Atome ideale Koordinationsgeometrie von 120° hin. Interessanterweise treten in dieser Verbindung nicht die ansonsten beobachteten langen N-N-Einfachbindungen auf: Bei Betrachtung der Verbindung als Chelat-Komplex des Protons können die Bindungen N1-N2 und N11-N12 als endozyklisch angesehen werden, diese sind mit 1.42 Å kürzer als in den meisten anderen Komplexen mit diesem Liganden. Dies kann damit erklärt werden, dass der „endozyklische“ Dimethylaminogruppe nicht durch Koordination an ein Metallkation Elektronendichte entzogen wird, was zur Schwächung und Bindungsverlängerung der N-N-Bindung führen würde.

Durch die Protonierung des Imin-Stickstoffatoms kommt es zur Delokalisierung der Elektronen über das NCN-Gerüst. Dies führt dazu, dass die beiden Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen nahezu gleich lang sind wie es auch im Di-*iso*-propylacetamidinium-kation zu beobachten ist (siehe Abbildung 30).

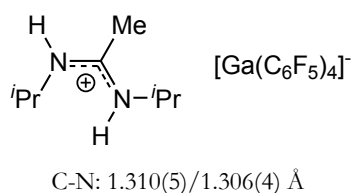


Abbildung 30: Di-*iso*-propylacetamidinium-Verbindung.^[173]

Im Festkörper sind jeweils zwei $[H_2bdma]^+$ -Einheiten über ein mit den Hbdma-Einheiten nahezu in einer Ebene liegenden Chloridanion verbrückt. Die daraus resultierende Schichtanordnung wird in regelmäßigen Abständen von senkrecht zu den Schichten stehenden Toluolmolekülen unterbrochen.

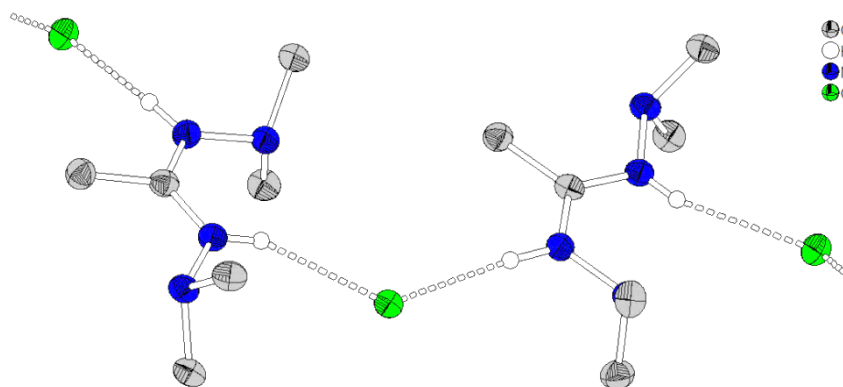


Abbildung 31: Anordnung der Hbdma-Moleküle im Kristallverband. Das fehlgeordnete Toluolmolekül wurde der Übersicht halber weggelassen.

4 Verbindungen der Gruppe 13 (B, Al, Ga, In)

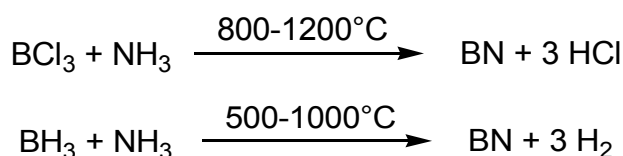
CVD-Präkursoren der Gruppe 13: Kenntnisstand

In den CVD-Prozessen zur Abscheidung von Gruppe 13-basierten Phasen wie den III-V-Halbleitern AlN, GaN und InN haben die Trimethylverbindungen MMe_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) bisher die größte Verbreitung gefunden, da sie zum einen sehr flüchtig und zum anderen äußerst reaktiv sind.^[26a] Trimethylboran ist zwar ebenfalls leicht flüchtig,^[26a] allerdings ist die Bindungspolarität der B-C-Bindung nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den schwereren Homologen, was mit einer verminderten Reaktivität einhergeht. Aufgrund der kovalenteren Bor-Kohlenstoff-Bindung kommt es zu deutlichen Kohlenstoffverunreinigungen in den damit abgeschiedenen Schichten. Deswegen ist das Hauptaugenmerk auf das flüchtige Diboran gelegt worden, was dazu geführt hat, dass Hydride in der Bornitrid-Abscheidung weiter verbreitet sind als die polymeren oder thermisch wesentlich instabileren Hydride des Aluminiums, Galliums oder Indiums in den entsprechenden CVD-Verfahren dieser Elemente.

Darstellung von Bornitrid ausgehend von Bor-Wasserstoff-Verbindungen

Von den verschiedenen Bornitrid-Modifikationen, die bisher gefunden wurden (α -BN/h-BN, β -BN/c-BN und γ -BN/w-BN)³¹, ist c-BN die wichtigste Modifikation für die Halbleiter- und Werkzeugdarstellung. Diese zeichnet sich durch hohe mechanische und thermische Belastbarkeit (c-BN ist nach Diamant die härteste Substanz unter Normalbedingungen) sowie durch eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit und einen hohen elektrischen Widerstand aus.^[30,174]

Bornitridabscheidungen werden seit der ersten Darstellung und beobachteten Zersetzung des Boran-Ammoniak-Komplexes $[\text{H}_3\text{B-NH}_3]$ ^[175a-b] im Jahre 1955 zumeist durch thermische oder plasmaunterstützte Gasphasenreaktionen von Diboran mit Ammoniak realisiert.^[176a-d] Weitverbreitet ist auch die Reaktion von Ammoniak mit Bortrichlorid.^[177a-b]



Schema 40: Darstellung von Bornitrid aus Bortrichlorid und Boran.^[176,177]

Beide Verfahren haben den Nachteil, dass gefährliche Materialien verwendet werden müssen (Diboran bildet explosionsfähige Gemische mit Luft, Bortrichlorid setzt Chlorwasserstoff frei), weswegen der Fokus seit Mitte der 1980er Jahre auf der Untersuchung substituierter Borane liegt.

³¹ h-BN ist die hexagonale Modifikation und besitzt eine dem Graphit ähnliche Schichtstruktur. h-BN lässt sich unter hohem Druck und Temperatur, am besten katalysiert durch AlN oder anderer Nitride wie Li_3N oder $\text{Ca}_3(\text{BN})_2$, zum kubischen c-BN umsetzen, welches die Struktur des kubischen Diamanten aufweist. Bei einer niedrigeren Temperatur wird aus h-BN die Modifikation γ -BN erhalten, die die Wurtzit-Struktur aufweist und damit dem hexagonalen Diamanten analog ist.^[30]

Eine der ersten Verbindungen, die untersucht wurden, ist Borazin ($B_3N_3H_6$).^[178a-d] Später wurden organische Aminaddukte des Borans untersucht wie z. B. $[BH_3(NHEt_2)]$,^[179a-b] $[BH_3(NEt_3)]$ ^[180] oder auch Boran-Verbindungen ohne Bor-Wasserstoff-Bindungen (B^*Bu_3).^[181] Letztere haben den Vorteil, dass sie luft- und hydrolysestabiler sind. Eine andere Variante ist die Verwendung von Cyanoboran $(BH_2CN)_n$. Dieses ist unter Normalbedingungen ein polymerer Feststoff, der jedoch im Vakuum bei erhöhter Temperatur flüchtig genug für eine Gasphasenabscheidung von amorphem Bornitrid ist.^[182a-b] Trimethylboran ist im Gegensatz zu den höheren Homologen ($AlMe_3$, $GaMe_3$ und $InMe_3$) für die CVD von Nitriden aufgrund der starken kovalenten Bor-Kohlenstoff-Bindung und der Neigung zur Bildung von Borcarbiden ungeeignet.³² Trimethylboran wird dafür in der CVD von Borcarbid oder als p-Dopant für künstliche Diamanten verwendet,^[183a-c] während Borsäureester wie z. B. Trimethylborat als p-Dopant für Silicium^[184] oder auch zur Darstellung von Borphosphorsilicat-Gläsern geeignet sind.^[185] Mit Triethylboran werden auch Borcarbide,^[186] je nach Abscheidungsbedingungen mit verschiedenen Bor:Kohlenstoff-Verhältnissen, erhalten. Mit PH_3 als weiterem Reaktanden kann Borphosphid dargestellt werden.^[187] Der Einkomponenten-Präkursor $[BEt_3(NH_2R)]$ ($R = ^iPr, ^iBu$) liefert hexagonales Bornitrid.^[188]

Die Borcarbid-Präkursoren unterscheiden sich von den Präkursoren der schwereren homologen Nitride: So lassen sie sich vergleichsweise günstig und vor allem einfach darstellen und es ist möglich, das einfachste Borhydrid, das Diboran, als die Verbindung mit dem höchsten Bor-Anteil zu verwenden, was bei Alan und Gallan aufgrund der geringen Flüchtigkeit bzw. der hohen Zersetzlichkeit kaum möglich ist.

Im Bereich der Halbleiter- und Hartstoffverarbeitung ist die kubische Modifikation c-BN erwünscht aufgrund der chemischen und thermischen Belastbarkeit und des hohen elektrischen Widerstandes gepaart mit einer großen Bandlücke. Jedoch ist die verlässliche Darstellung phasenreiner c-BN-Schichten bisher auf die Anwendung hochenergetischer Prozesse wie PACVD oder LACVD beschränkt, sodass auf dem Gebiet der Präkursor-Variation noch entsprechender Forschungsbedarf besteht.^[189]

Darstellung von Aluminium- und Galliumnitrid ausgehend von Aluminium- und Gallium-Hydrid-Verbindungen

Im Gegensatz zum Trimethylboran, das keine kohlenstofffreien Keramiken liefert, werden in erster Linie Trimethylaluminium und Trimethylgallium verwendet, um durch Reaktion mit Ammoniak oder Hydrazinderivaten Aluminium- oder Galliumnitrid darzustellen.^[190a-b] Dabei gestaltet sich sowohl die häufig begleitende Kohlenstoffverunreinigung als auch die zumeist hohe Prozesstemperatur von über 1000°C für epitaktisches Wachstum der AlN- und GaN-Schichten als Hindernis.^[191] In den letzten zwei Dekaden wurde deswegen intensiv an Aluminium- und Galliumhydriden geforscht, die entweder als SSP dienen oder in Kombination mit

³² Andererseits werden Borane mit größeren Alkylresten (Et, iBu) mittlerweile standardmäßig für BN-CVD-Prozesse verwendet,^[181] wahrscheinlich aufgrund der Möglichkeit der β -Wasserstoff-Eliminierung als Zersetzungsweg mit niedriger Aktivierungsenergie.

Stickstoffverbindungen (NH_3 , Hydrazin o. ä.) Nitride bilden sollen. Für die auf Halogeniden, Amiden oder Alkyl-Verbindungen basierenden ALD- und CVD-Prozesse sei der geneigte Leser an die Literatur verwiesen.^[30,192a-b]

Flüchtige Alan-Amin-Komplexe wurden schon 1960 in Patenten geschützt, in denen die thermische Zersetzung der Komplexe zu Aluminiumschichten beschrieben wurden.^[193a,b] Erste Verwendung von Aluminiumhydrid-Spezies für die Darstellung von AlN fanden die Komplexe von TAKAHASHI *et al.* im Jahre 1979,^[194] als sie aus den SSPs $[\text{Al}(\text{NR}_2)_2\text{H}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C oxidationsresistente Aluminiumnitrid-Schichten darstellen konnten. Weitere Untersuchungen mit den Amin-Komplexen $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)]$ und $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_2\text{Et})]$ folgten, dabei zeigte sich, dass die mit Trimethylamin-Alan bei 1050°C abgeschiedenen AlN-Schichten (mit NH_3 als Reaktivgas) zwar den aus AlEt_3 abgeschiedenen AlN-Schichten ähnliche Verunreinigungen aufwiesen, doch waren die Abscheideraten und die allgemeinen optischen und kristallinen Eigenschaften besser. Die beiden genannten Hydrid-Komplexe konnten ebenfalls erfolgreich in der ALD von AlN mit NH_3 im Temperaturbereich von 100 bis 300°C eingesetzt werden.

Abgesehen von $[\text{Al}(\text{NR}_2)_2\text{H}_2]_2$ sind keine weiteren Einkomponenten-Präkursoren für Aluminiumnitrid auf Basis von Aluminiumhydrid-Komplexen beschrieben worden, wahrscheinlich weil der Zerfall in die Elemente der Bildung des Aluminiumnitrids gegenüber favorisiert wird. So konnte die Gruppe um HWANG zeigen, dass mit dem Komplex $[\text{AlH}_2(\text{NMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NEt})]$ bei Temperaturen von 80 bis 300°C elementares Aluminium gebildet wird.^[195]

1988 erschien das erste Patent, das Trialkylamin-Komplexe des Gallans als SSP für GaN beschreibt.^[196] Allerdings sind aufgrund der thermischen Instabilität der Gallan-Amin-Komplexe^[197] weit weniger Versuche mit Gallan-basierten Komplexen durchgeführt worden als mit vergleichbaren Aluminiumhydrid-Spezies. Die wenigen Komplexe, die eine Galliumhydrid-Einheit enthalten und in CVD-Prozessen untersucht wurden, sind die Azide $[\text{GaH}_2\text{N}_3]_x$ ^[198,199,200] und $[\text{GaHClN}_3]_4$ ^[199] und das Cyclotrigallazan^[201] $[\text{GaH}_2(\text{NH}_2)]_3$. Die auf Aziden basierenden und als SSP verwendeten Verbindungen zerfallen unter Stickstoff- und Wasserstoff- bzw. Chlorwasserstoffeliminierung zu Galliumnitrid. Allerdings ist die Verwendung von Aziden im Hinblick auf ihre Toxizität und die potentielle Explosivität³³ bedenklich und macht deren großtechnische Anwendung unwahrscheinlich. Aus Cyclotrigallazan als SSP konnte in CVD-Prozessen polykristallines hexagonales Galliumnitrid gewonnen werden, das aber zu einem relativ großen Anteil mit elementarem Gallium, hervorgerufen durch Ammoniakeliminierung und Reduktionsprozesse, verunreinigt war. Die Pyrolyse in Ammoniak in Anwesenheit von Ammoniumiodid führt dagegen zum phasenreinen nanokristallinen kubischen Galliumnitrid.^[202]

³³ Von $[\text{GaH}_2\text{N}_3]_x$ ist berichtet worden, dass es bei Raumtemperatur metastabil ist und durch geringste mechanische Einwirkung in einer stark exothermen Reaktion in GaN, N_2 und H_2 zerfällt.^[90,91]

Ein Gallan-Amin-Komplex, der sich unter anderem für die Darstellung anderer galliumhaltiger Schichten wie z. B. Galliumarsenid eignet, ist der Gallan-Chinuclidin-Komplex $[\text{GaH}_3\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{CH}\}]$. Dieser weist eine verglichen mit anderen Gallan-Amin-Addukten hohe thermische Stabilität und eine ausreichende Flüchtigkeit für Anwendungen in CVD-Prozessen auf.^[203] Der großtechnischen Anwendung steht allerdings der sehr hohe Preis des tertiären Amins entgegen.^[204]

Indiumhydrid-Komplexe

Wie der allgemeine Trend der Labilität der Gruppe 13-Hydride vermuten lässt sind Indan-Komplexe oder Komplexe, die eine oder mehrere Indium-Wasserstoff-Bindungen enthalten, bisher nicht in CVD- oder ALD-Prozessen untersucht worden. Da zur Stabilisierung dieser Verbindungen grosse und elektronenreiche Liganden benötigt werden, sind CVD-Verfahren, die auf der Verdampfung von Reinstoffen basieren, unwahrscheinliche Anwendungen. Möglicherweise könnten Indiumhydrid-Komplexe in AACVD oder DLICVD³⁴ Verwendung finden.

Indiumnitrid wird bisher über die Protolyse von Trimethylindium mit Ammoniak erzeugt.^[205] Dabei besteht das Problem, dass Ammoniak eine hohe thermische Stabilität besitzt, sodass die Darstellung von InN bei Temperaturen erfolgt, bei denen die Zersetzung des Indiumnitrids in die Elemente einen merklichen Einfluss auf die Indiumnitridschicht hat. Aus diesem Grund muss mit einem deutlichen Überschuss des Ammoniaks von tausend und mehr Äquivalenten gearbeitet werden, um die Dissoziation in Indium und Stickstoff zurückzudrängen.

Amidinate in der CVD von Gruppe 13-Elementen

Von dem Zeitpunkt der ersten Synthese (1978) bis zum Jahr 1996 wurden nur drei molekulare neutrale Amidinat-Komplexe der Gruppe 13 strukturell charakterisiert (siehe Abbildung 32, **A** und **B**).

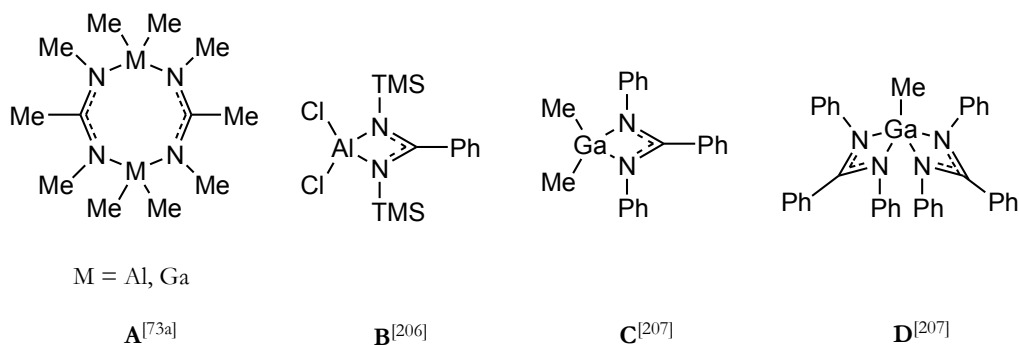


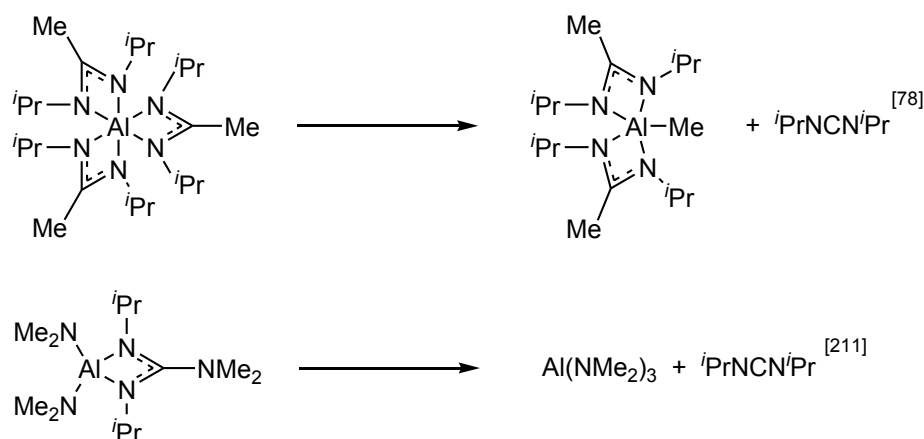
Abbildung 32: Verschiedene Gruppe 13-Amidinato-Komplexe.^[73a, 206,207]

1996 berichtete BARKER *et al.* als erste von der potentiellen Anwendung der Amidinate der Gruppe 13 als Einkomponenten-Präkursor.^[207] Sie konnten feststellen, dass sich die

³⁴ Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition und Direct Liquid Injection Chemical Vapour Deposition, zwei CVD-Verfahren, die auf Verdampfung von Lösungen statt auf der Verdampfung von Reinsubstanzen basieren.

Diphenylbenzamidinato-Komplexe des Galliums (siehe Abbildung 32, **C** und **D**) durch Pyrolyse unter Inertgas zu einer grauen Verbindung zersetzen, die vorwiegend aus GaN bestand. Seitdem sind viele Komplexe beschrieben worden, die als potentielle Kandidaten für CVD- oder ALD-Prozesse dienen können, jedoch wurden bisher nur eine Handvoll der Komplexe in Abscheidungen verwendet: 2008 konnten BRAZEAU *et al.* zeigen, dass Dimethylaluminium-Komplexe³⁵ mit verschiedenen Amidinat- und Guanidinat-Liganden mit Wasser zusammen Al_2O_3 in ALD-Verfahren abscheiden können.^[208] BARRY *et al.* berichteten 2011 von der Abscheidung von In_2O_3 (mit Luftsauerstoff) oder elementarem Indium (ohne Reaktivgas) ausgehend von Amidinat-Komplexen.^[209] Von bisher beschriebenen Bor-Amidinat-Komplexen^[210a,b] sind keine Abscheidungen berichtet worden.

In CVD-Verfahren mit Gruppe 13-Hydriden kann Nutzen aus der labilen Metall-Wasserstoff-Bindung gezogen werden. Im Gegensatz dazu lassen die Arbeiten von BRAZEAU *et al.*^[78] und ZIFFLE *et al.*^[211] vermuten, dass die Abscheidungsprozesse von Amidinaten und Guanidinaten einem anderen Mechanismus folgen. Die beiden Forschergruppen konnten zeigen, dass Amidinate und Guanidinate bei höheren Temperaturen zur Extrusion von Carbodiimiden neigen (siehe Schema 41).



Schema 41: Extrusion von Carbodiimiden aus Amidinato- und Guanidinato-Komplexen.^[78,211]

Somit ist die intermediäre Bildung von Gruppe 13-Methyl- bzw. Amido-Verbindungen und deren thermische Zersetzung eine plausible Erklärung für die guten Ergebnisse der CVD-Experimente.

In ALD-Verfahren wie der sequentiellen Hydrolyse mit H_2O wird dagegen von der Basizität der stickstoffbasierten Liganden profitiert.

Bisher dominieren jedoch die Trimethylverbindungen die meisten Abscheidungsprozesse, was nicht zuletzt darauf zurückgeführt werden kann, dass die Trialkylverbindungen der Gruppe 13 häufig als Edukte für die Synthese der Amidinat-Komplexe dienen.

³⁵ Die Autoren bedienten sich zur Synthese der Dimethylkomplexe der für Amidinat-Komplexe ungewöhnlicheren Variante der Kommutierung aus 2 AlR_3 und AlL_3 (R = Alkyl, L = Amidinat-Ligand).

Hydrazide in der CVD von Gruppe 13 Elementen

Hydrazido-Komplexe der Gruppe 13 spielen wie auch die Amidinato- oder Guanidinato-Komplexe eine eher untergeordnete Rolle in Abscheidungen von III-V-Halbleitern. Hydrazido-Komplexe der Gruppe 13-Metalle sind vornehmlich von UHL untersucht worden und zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung von höhermolekularen Käfigstrukturen.^[212] Doch obwohl die relativ schwache N-N-Einfachbindung der auf Hydrazinen basierenden Komplexen als Sollbruchstelle dienen kann, was zu einer geringeren Aktivierungsenergie für die Bildung der Gruppe 13-Nitride führen soll, ist die Anzahl der bisher in CVD-Experimenten untersuchten Hydrazido-Komplexe überschaubar.

Von Abscheidungen mit literaturbekannten Boran-Hydrazin-Komplexen^[213a-d] ist bisher nicht berichtet worden. Das gleiche gilt für Indiumhydrazide. Es ist jedoch von der Gruppe um GLADFELTER das Indiumtrihydrazid $\text{In}(\text{N}(\text{TMS})\text{NMe}_2)_3$ beschrieben worden, das im Zuge der Darstellung potentieller Präkursoren synthetisiert wurde.^[102] $\text{In}(\text{N}(\text{TMS})\text{NMe}_2)_3$ ist mit einem Zersetzungspunkt von 75 °C wahrscheinlich thermisch zu labil für eine Anwendung in Abscheidungsexperimenten. Über die Flüchtigkeit der Verbindung ist nichts berichtet worden ebenso wenig von Versuchen, diesen Präkursor in Gasphasenabscheidungen zu verwenden.

1995 beschrieben LAKHOTA *et al.* die Abscheidung von Galliumnitrid mit $[\text{GaMe}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ und $[\text{GaMe}_2(\text{N}_3)]_x$.^[214] Die Schichten, die mit dem Hydrazin-Derivat abgeschieden wurden, wiesen eine geringere Filmqualität auf als die Phasen, die aus dem Azid erhalten wurden. Dies führen die Autoren darauf zurück, dass bei Temperaturen über 260 °C bevorzugt die Gallium-Stickstoffbindung bricht und GaMe_2 -Fragmente auf der Oberfläche verbleiben. Aus diesem Grund wurden im Jahr 2004 Versuche mit einem „schlankeren“ Präkursor, dem Hydrido-Hydrazido-Komplex $[\text{GaH}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$, durchgeführt.^[215] Dieser zeigt nach Adsorption auf einer Hafniumdioxid-Oberfläche bei Temperaturen zwischen 280 und 300 °C die Zersetzung zu Galliumnitrid. Als Reinsubstanz zerfällt $[\text{GaH}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ allerdings zu elementarem Gallium,^[216] was die Autoren auf verschiedene Zerfallswege in Abhängigkeit von der Morphologie des Galliumhydridohydrazids zurückführen.

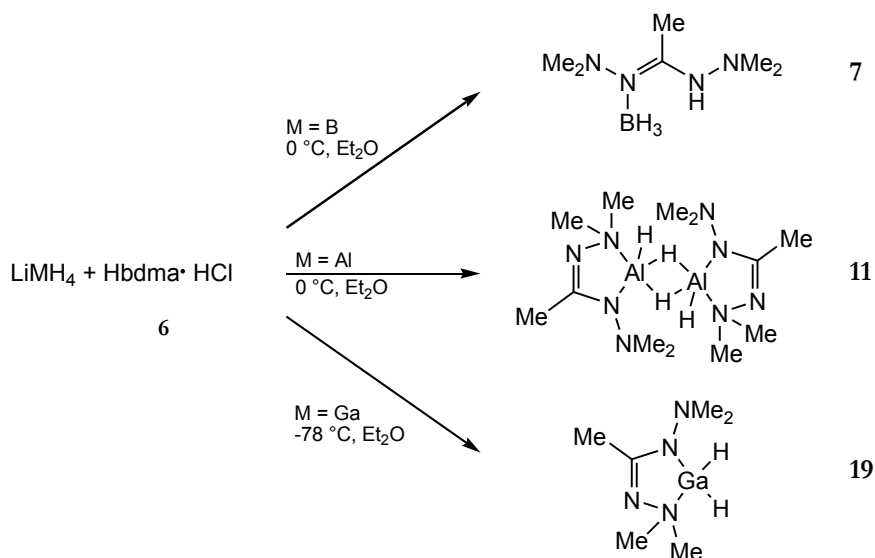
1999 wurde von Versuchen mit ähnlichen Aluminium-Präkursoren berichtet: KIM *et al.* synthetisierten und verwendeten $[\text{AlMe}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ und $[\text{AlEt}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ als SSP in CVD-Experimenten.^[114] Aus dem Dimethyl-Derivat konnte polykristallines hexagonales AlN gewonnen werden, während $[\text{AlEt}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ amorphes AlN lieferte.³⁶ Analoge Hydridokomplexe $[\text{AlH}_2(\text{NHNMe}_2)]_2$ wurden bisher nicht in CVD-Prozessen verwendet, die bislang beschriebene Anwendung beschränkt sich auf die Verwendung als Treibstoffzusatz und Explosivstoff.^[217]

³⁶ Als Substrat diente in beiden Fällen Si(111). Bei Verwendung von Si(100) wurden aus beiden Präkursoren nur amorphes Material erhalten.

4.1 Komplexe der Gruppe 13 (B, Al, Ga, In) mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylacetamidinat (bdma)

Für die Komplexsynthesen wurden verschiedene Synthesestrategien verfolgt, die in diesem Abschnitt einmal im Überblick aufgeführt werden. Eine eingehende Diskussion zu einzelnen Vertretern folgt in den Abschnitten 4.1.1 bis 4.1.9.

Zum einen wurden **Tetrahydridokomplexe** mit dem Hydrochlorid des Liganden Hbdma in Diethylether umgesetzt. Dabei werden Hydrido-Komplexe mit dem Liganden Hbdma erhalten:



Schema 42: Umsetzungen von $\text{Hbdma} \cdot \text{HCl}$ (6) mit den Tetrahydridokomplexen der Gruppe 13 LiMH_4 ($M = \text{B, Al, Ga}$).

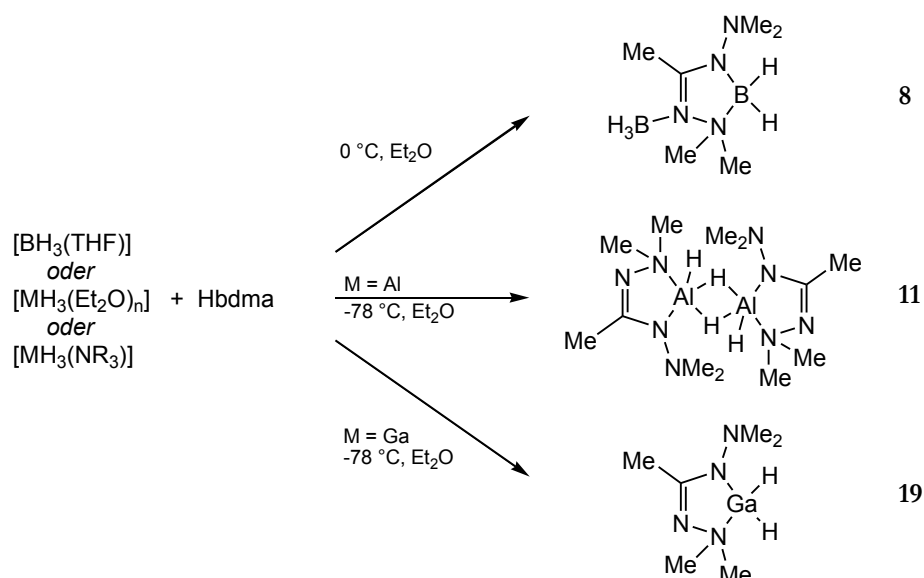
Die Komplexe 7, 11 und 19 wurden durch NMR-spektroskopische sowie Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert. 7 und 11 sind bei Raumtemperatur fest, während 19 eine bei Unterdruck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit ist.

Aufgrund der heterogenen Reaktionsführung³⁷ führen diese Umsetzungen zu geringeren Ausbeuten als z. B. die Reaktion von neutralen Hbdma mit Alan- bzw. Gallan-Etherat. Dies ist im Falle von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}_2]$ und $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ darauf zurückzuführen, dass intermediär durch Deprotonierung gebildetes neutrales Hbdma und überschüssiges LiMH_4 ($M = \text{Al, Ga}$) in Lösung nebeneinander vorliegen und es dabei wahrscheinlich zu Reduktionen des Hbdma kommt.³⁸ Interessanterweise bleibt die Umsetzung von LiBH_4 mit $\text{Hbdma} \cdot \text{HCl}$ auf der Stufe des Adduktes $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ stehen, was mit der vergleichsweise geringen Basizität der Hydrid-Liganden im BH_3 -Fragment im Vergleich zu AlH_3 oder GaH_3 erklärt werden kann.

Ein anderer Weg zu den Hydrido-Komplexen besteht in der Reaktion der **Hydride MH_3** (in Form ihrer Amin- oder Etheraddukte) mit dem Neutralliganden Hbdma:

³⁷ $\text{Hbdma} \cdot \text{HCl}$ ist schwerlöslich in Diethylether.

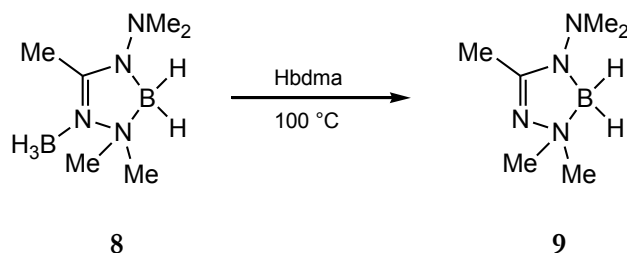
³⁸ Hbdma reagiert mit LiAlH_4 in Diethylether zu einem bisher nicht identifizierten Produkt.



Schema 43: Reaktion der Hydride MH_3 in Form ihrer Ether- bzw Amin-Addukte mit $Hbdma$. $R = Me$ oder Et .

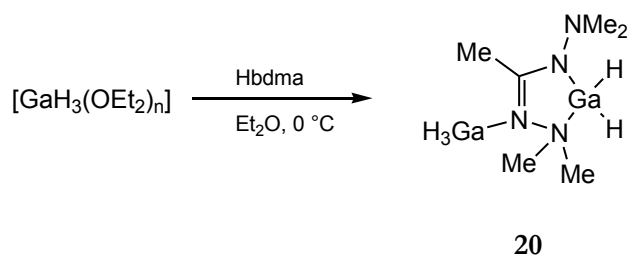
Die Komplexe **8**, **11** und **19** wurden durch NMR-spektroskopische, massenspektrometrische sowie Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert.

Für die Aminaddukte $[MH_3(NR_3)]$ wurden sowohl die Trimethylamin- als auch die Triethylamin-Addukte verwendet, dabei konnte kein Unterschied in der Reaktivität festgestellt werden. Der Vorteil der Amin-Addukte von Alan oder Gallan ($[MH_3(NR_3)]$) ist, dass sie thermisch stabiler als die Etherate $[MH_3(Et_2O)_n]$ sind. Auch in diesen Umsetzungen zeigte sich die unterschiedliche Natur des Borans im Vergleich zu den schwereren Homologen: Während Alan- und Gallan-Komplexe mit $Hbdma$ in einer 1:1-Umsetzung unter Wasserstoffeliminierung reagieren, reagiert $[BH_3(THF)]$ mit $Hbdma$ erst dann unter Wasserstoffentwicklung, wenn $[BH_3(THF)]$ im Überschuß vorliegt. Der den Komplexen **11** und **19** analoge Bor-Komplex **9** kann durch die lösungsmittelfreie Umsetzung von **8** mit einem Äquivalent $Hbdma$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert werden:



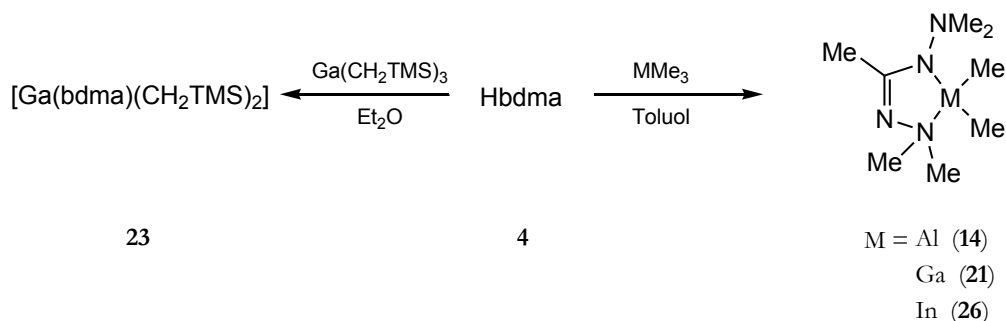
Schema 44: Bildung von $[B(bdma)H_2]$ (**9**) aus $Hbdma$ und $[BH_3\{B(bdma)H_2\}-\mu N]$ (**8**).

9 ist durch NMR-spektroskopische sowie EI-massenspektrometrische Analysen charakterisiert worden. Aus Umsetzungen von $Hbdma$ mit $[GaH_3(Et_2O)_n]$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ konnten darüberhinaus eine Substanz isoliert werden, deren NMR-Spektren sowie deren Werte der Verbrennungsanalyse darauf hindeuten, dass es sich um das Gallan-Addukt des Komplexes **19** handelt:



Schema 45: Bildung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\mu\text{N}]$ (**20**) aus $[\text{GaH}_3(\text{Et}_2\text{O})_n]$ und Hbdma bei 0°C .

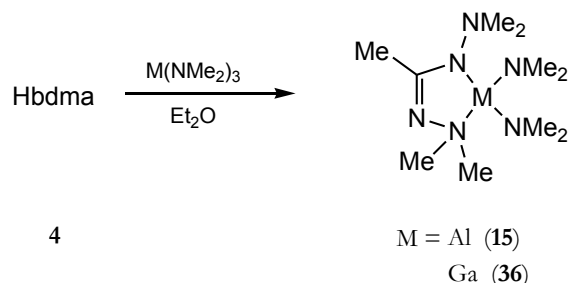
Als weitere Edukte für Komplexsynthesen dienten die **Trimethylverbindungen** des Aluminiums, Galliums und Indiums. Mit diesen konnten in 1:1-Umsetzungen mit Hbdma die Dimethylkomplexe $[\text{M}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**14**), Ga (**21**), In (**26**)) erhalten werden. Des Weiteren wurde ein weiterer Gallium-Alkylkomplex ($[\text{Ga}(\text{bdma})(\text{CH}_2\text{TMS})_2]$, **23**) synthetisiert:



Schema 46: Reaktion von Gruppe 13-Alkyl-Verbindungen mit Hbdma.

Die Komplexe **14**, **21**, **23** und **26** wurden mittels NMR-Spektroskopie, HR-EI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert, für die Komplexe **14**, **21** und **26** konnten darüber hinaus erfolgreich Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Die Komplexe **14**, **21**, **23** und **26** sind hydrolyseempfindliche Feststoffe (**14**, **21**, **26**) bzw. Flüssigkeiten (**23**) bei Raumtemperatur und können unzersetzt unter vermindertem Druck sublimiert bzw. destilliert werden.

Als ebenfalls gut geeignete Edukte erwiesen sich die **Trisdimethylamido**-Verbindungen des Aluminiums und des Galliums.

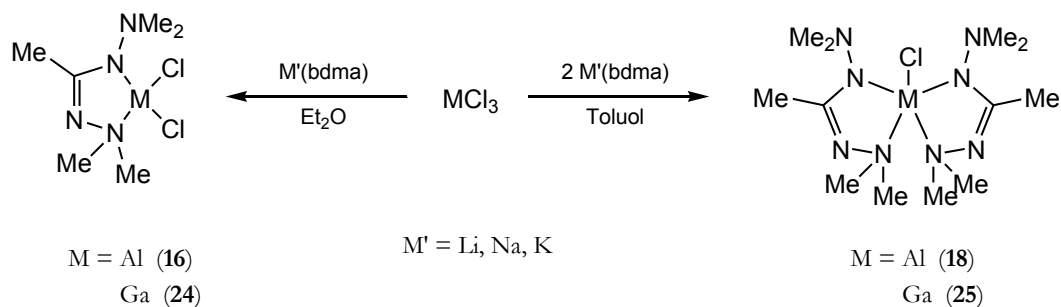


Schema 47: Reaktion von Trisdimethylamidoaluminium bzw. -gallium mit Hbdma.

15 und **36** wurden durch NMR-Spektroskopie sowie HR-EI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Komplexe $[\text{M}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**15**), Ga (**36**)) sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ reagiert *nicht* mit Hbdma,

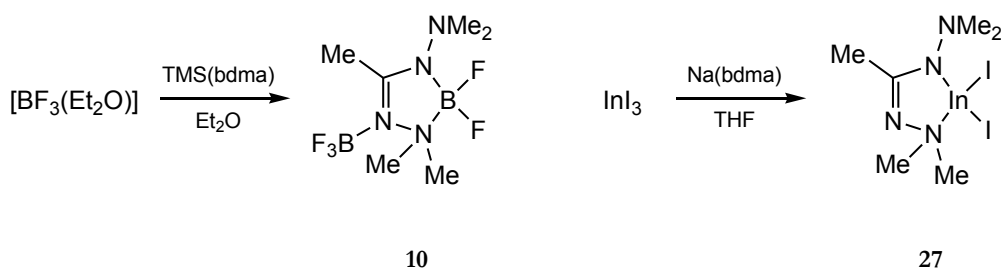
der Komplex $[\text{In}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ konnte aufgrund der Unzugänglichkeit des $\text{In}(\text{NMe}_2)_3$ ³⁹ nicht synthetisiert werden. Versuche, den Komplex $[\text{In}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ durch Salzeliminierungsreaktion aus $[\text{In}(\text{bdma})\text{I}_2]$ (**27**) und $\text{Li}(\text{NMe}_2)$ zu erhalten, führten nur zur Isolierung von $\text{Li}(\text{bdma})$ (**45**) und eines unlöslichen Feststoffes unbekannter Zusammensetzung.

Für die Umsetzung von **Gruppe 13-Halogeniden** sind die anionischen Derivate M(bdma) (M = Li (**45**), Na (**46**), K (**47**)) oder das silylierte Derivat TMS(bdma) (**50**) geeignet:



Schema 48: Synthese der Komplexe $[M(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Al}$ (**16**), Ga (**24**)) und $[M(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ ($M = \text{Al}$ (**18**), Ga (**25**)).

Die Komplexe **10**, **16**, **18**, **24**, **25** und **27** wurden mittels NMR-spektroskopischer sowie EI-massenspektrometrischer Methoden charakterisiert, von allen Komplexen konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden.



Schema 49: Synthese der Komplexe $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**10**) und $[\text{In}(\text{bdma})\text{I}_2]$ (**27**).

Die Komplexe **10**, **16**, **18**, **24**, **25** und **27** sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe. **10**, **16**, **24** und **27** lassen sich bei vermindertem Druck unzersetzt sublimieren. Die Monochlorokomplexe **18** und **25** ließen sich bisher nicht analysenrein isolieren, was auf die Verunreinigung durch die Dichlorokomplexe **16** und **24** zurückzuführen ist, möglich sind auch Verunreinigungen durch die bei der Bildungsreaktion freiwerdenden Alkalihalogenide.

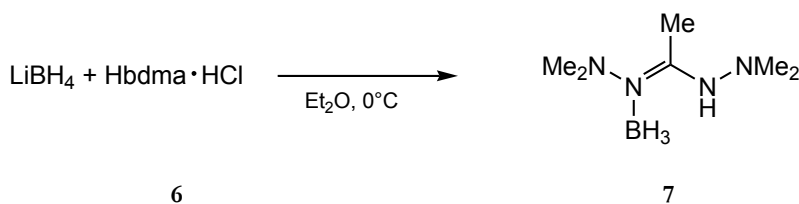
Ähnlich wie bei der Umsetzung von Hbdma mit $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ konnte aus der Reaktion von $\text{TMS}(\text{bdma})$ mit $[\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})]$ ein Bor-Komplex erhalten werden, der zwei Boratome pro Molekül enthält.

Genauere Angaben sind den folgenden Beschreibungen zu entnehmen:

³⁹ Die Synthese von $\text{In}(\text{NMe}_2)_3$ wird bisher nur in Patenten ohne weitere Charakterisierung des Amids erwähnt. Andere Forschergruppen scheinen auf ähnliche Probleme gestoßen zu sein, da das einfachste Triamid des Indiums, welches in Synthesen verwendet wird, das Homologe $[\text{In}(\text{NEt}_2)_3]_2$ ist.

4.1.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7)

Das Addukt $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ kann aus der Umsetzung von LiBH_4 mit $\text{Hbdma} \cdot \text{HCl}$ in Diethylether gewonnen werden.



Schema 50: Darstellung der Verbindung 7.

7 ist ein farbloser Feststoff. Der Komplex wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

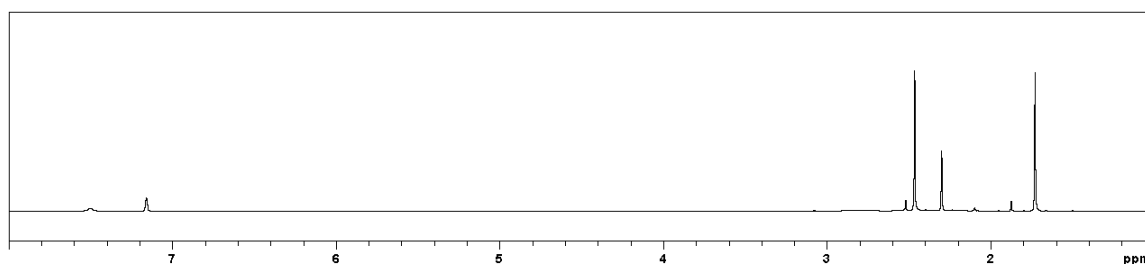


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7) (C_6D_6 , 300 MHz). Bei 7.16 ppm ist das Lösungsmittelsignal und bei 7.5 ppm das Signal des NH-Proton zu finden. Die kleinen Peaks (1.9 und 2.5 ppm) sind Verunreinigungen unbekannter Natur.

Die Synthese über LiBH_4 ist der Ligandverdrängung an $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ durch neutrales Hbdma überlegen, da bei letzterer Reaktion mehr Nebenprodukte wie z. B. $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ oder $\text{B}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ als Produkt der Etherspaltung entstehen können.

Kristalle dieser Verbindung wurden als Nebenprodukt bei der Synthese der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ erhalten.⁴⁰ Es ist ein in den gängigen Lösungsmitteln löslicher farbloser Feststoff, der bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur unzersetzt sublimiert werden kann.⁴¹ Versuche, diese Verbindung aus 1:1-Umsetzungen von $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ und Hbdma darzustellen und zu isolieren, scheiterten bisher daran, dass diese Verbindung im ^1H -NMR-Spektrum auch nach verschiedenen Aufreinigungsmethoden (Umkristallisation, Sublimation, Extraktion mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln) deutliche Verunreinigungen zeigt (siehe oben). Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 33) zeigt ein ungewöhnliches Muster, da das Signal für die zentrale Methylgruppe zwischen den beiden Dimethylamino-Signalen zu finden ist.

⁴⁰ Die Synthese von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ läuft über die Umsetzung von $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ mit zwei Äquivalenten Hbdma in THF.

⁴¹ Davon ist auszugehen, da die Verbindung in Spuren in dem Sublimat der eigentlich gewünschten Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ zu finden war.

In den Spektren anderer Komplexe ist das Signal der Methylgruppe immer das am weitesten hochfeldverschobene Signal.

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

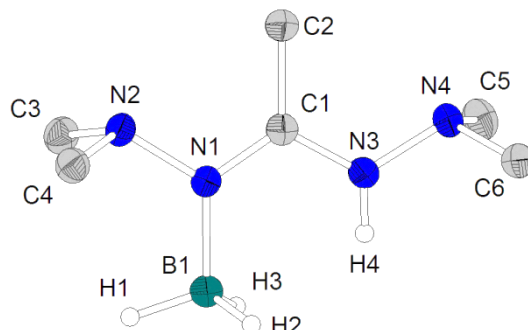


Abbildung 34: $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ im Festkörper (7). Ausgewählte Bindungslängen: B1-N1: 1.581(2) Å, C1-N1: 1.317(2) Å, C1-N3: 1.340(2) Å, N1-N2: 1.443(2) Å, N3-N4: 1.415(14) Å, B1-H1: 1.144(14) Å, B1-H2: 1.126(16) Å, B1-H3: 1.154(16) Å, N3-H4: 0.880 Å.

Die Hydrid-Liganden des BH_3 -Fragmentes wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert, wohingegen die Position des NH-Protons für eine idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert wurde.

Die Heteroatome von $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ sowie die zentralen Kohlenstoffatome (N1 - N4, B1, C1, C2) liegen in einer Ebene (sp^2 -Hybridisierung von N1, N3 und C1 führt zu planarer Anordnung der Substituenten).

Das Boratom B1 ist tetraedrisch von drei Wasserstoffatomen und dem Iminstickstoffatom des Liganden umgeben. Die Bindungslänge B1-N1 beträgt 1.58 Å. Ähnliche Bindungslängen werden in Boran-Addukten mit Guanidinen, Stickstoffheteroaromaten oder Phosphazenen gefunden und zeigen damit, dass der Neutralligand eine den Guanidinen oder *N*-heterozyklischen Liganden vergleichbare σ -Donorfähigkeit besitzt.

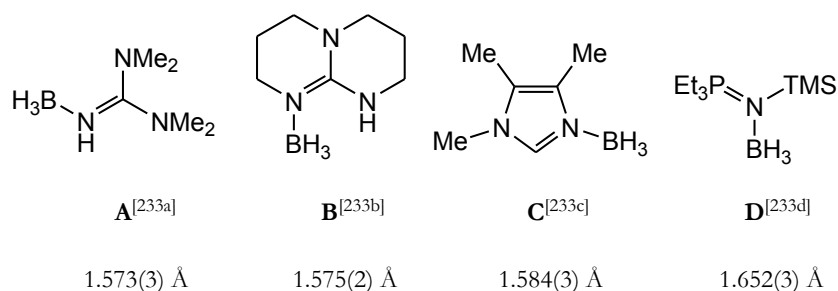


Abbildung 35: Bor-Stickstoff-Abstände in Guanidin-, Imidazol- und Phosphazenen-Bor-Komplexen.^[233a-d]

Anhand dieses Moleküls wird die geringere Basizität der Hydrido-Liganden der unsubstituierten Borane im Vergleich zu den schwereren Homologen AlH_3 und GaH_3 deutlich: Diese reagieren (nach Adduktbildung bei tiefen Temperaturen) unter H_2 -Eliminierung (bei über -20°C) zu den entsprechenden Chelatkomplexen, während BH_3 auch bei erhöhten Temperaturen kein

Wasserstoff eliminiert, sondern auf der Stufe des Adduktes stehen bleibt. Diese Beobachtung kann auch bei den von CIOBANU *et al.* untersuchten Addukten gemacht werden (Abb. 35, **B**).^[233b] Aus $[\text{BH}_3(\text{NMe}_3)]$ und dem neutralen bizyklischen Guanidin bildet sich bei 60 °C das Addukt **B**, während das Guanidin mit $[\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)]$ schon bei 0 °C unter H_2 -Eliminierung zum Komplex $[\text{GaH}_2(\text{guan})]_2$ reagiert.⁴²

Auf den Wasserstoffatomen des BH_3 -Fragmentes sind negative Partialladungen lokalisiert. Das wird daran deutlich, dass jeweils zwei Moleküle im Kristallverband Paare ausbilden, die so angeordnet sind, dass die partial positiv geladene N-H-Einheit auf die partial negativ geladene H_3B -Einheit gerichtet ist (siehe Abbildung 36). Beide Moleküle lassen sich durch ein zwischen ihnen liegendes Inversionszentrum ineinander überführen.

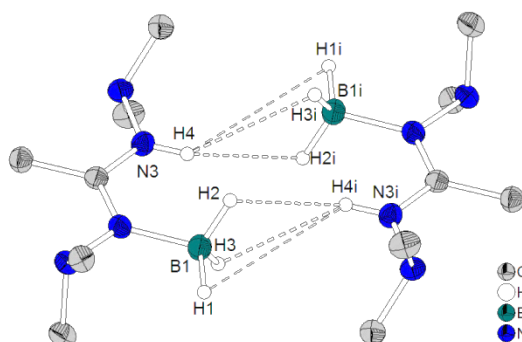
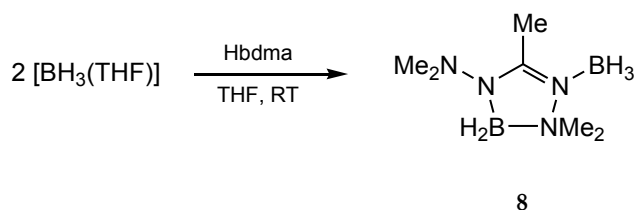


Abbildung 36: Darstellung der dimeren Einheit im Kristallverband. H4-H1i : 3.436(14) Å, H4-H2i : 2.391(15) Å, H4-H3i : 2.754(15) Å.

Die $\text{NH-H}_3\text{B}$ -Kontakte liegen zwischen 2.39 und 3.43 Å, was etwa dem doppelten VAN DER WAALS-Radius des Wasserstoffatoms entspricht ($r_{\text{VDW}}\text{H} = 1.2$ Å),^[315] sodass von keiner starken Wechselwirkung ausgegangen werden kann. In der Literatur sind mittlerweile deutlich kürzere $\text{NH-H}_3\text{B}$ -Kontakte beschrieben worden.^[234a,b] Abgesehen von diesen Wasserstoffbrückenbindungen sind keine nennenswerten intermolekularen Kontakte im Festkörper festzustellen.

4.1.2 Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**)

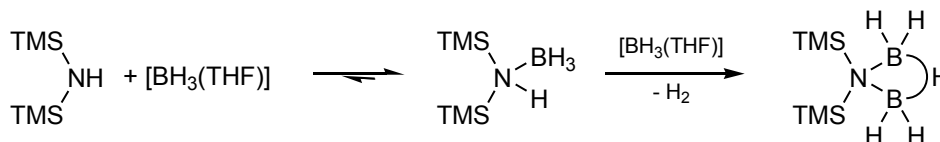
$[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ wurde durch die Reaktion von Hbdma mit zwei Äquivalenten $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ in THF erhalten.



Schema 51: Darstellung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**).

⁴² „guan“ steht in diesem Fall für das einfach deprotonierte zyklische Guanidin.

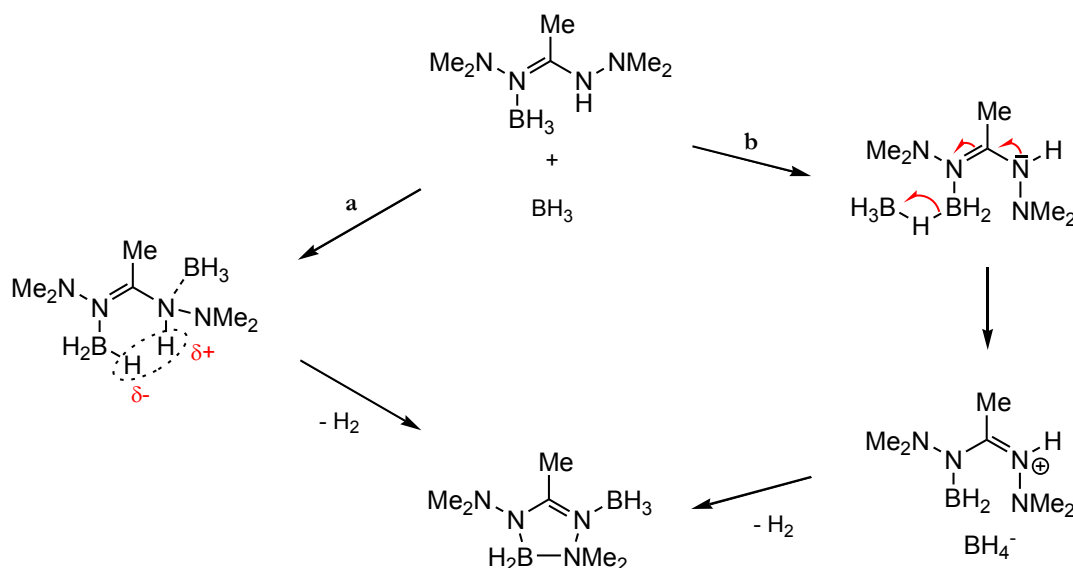
Die zu erwartende H_2 -Entwicklung wurde während der Zugabe des ersten Äquivalentes $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ zum Hbdma nicht beobachtet. Nach Überschreiten der äquimolaren Menge $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ war eine beginnende Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Die Reaktion verläuft vermutlich über die Präkoordination eines Äquivalentes BH_3 an Hbdma unter Bildung von $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (6). Ein Vorliegen eines Überschusses an BH_3 führt dann schließlich zum Freiwerden des Wasserstoffes. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf ist bei der Umsetzung von $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ mit Hexamethyldisilazan beobachtet worden:^[235]



Schema 52: Gleichgewichtsreaktion zwischen $\text{HN}(\text{TMS})_2$ und $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ und Folge-reaktion mit weiteren Äquivalenten $[\text{BH}_3(\text{THF})]$.^[235]

Der genaue Reaktionsmechanismus der Bildung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ ist bisher nicht aufgeklärt. Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten (Schema 53):

Das intermediär auftretende $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ kann entweder über die freie Hydrazineinheit (Reaktionspfad a) oder über die Boran-Einheit an ein weiteres Äquivalent BH_3 koordinieren (Reaktionspfad b):



Schema 53: Vermutete Mechanismen der Bildung von **8** aus dem Addukt $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7).

Bei der Bildung von **8** via Weg **a** wird die neue BH_3 -Stickstoff-Bindung (B2-N3 , siehe Abbildung 34 und Schema 53) gebildet. Gleichzeitig wird die NH -Einheit durch die Koordination acidifiziert, sodass die Basizität der im Vorhinein gebundenen BH_3 -Einheit nun ausreicht, um in einer Säure-Base-Reaktion H_2 zu eliminieren. Weg **b** beschreibt die Koordination des zweiten Boranmoleküls an den Hydrid-Liganden des Adduktes **7** und die Abstraktion eines Hydrides. Dabei bildet sich intermediär eine ionische Verbindung der Art $[\text{BH}_2(\text{Hbdma})]^+[\text{BH}_4]^-$. Das basische Tetrahydridoborat deprotoniert den kationischen Komplex und bildet mit dem dadurch freigesetzten Boran den Komplex **8**.

Von diesen beiden Möglichkeiten wird dem stufenweisen Verlauf (**b**) der Vorzug gegeben: Aus der Kristallstruktur von **7** wird ersichtlich, dass die Basizität der BH_3 -Einheit in **7** ausreicht, um mit positiv polarisiertem Wasserstoff wechselzuwirken, was die Möglichkeit bietet, dass die LEWIS-Säure BH_3 bei der Hydrideliminierung aus dem BH_3 -Addukt **7** mitwirken könnte. Des Weiteren zeigt die Synthese von **7**, dass Moleküle wie H_2bdma^+ acide genug sind, um Tetrahydridoborate zu deprotonieren.

Die Verbindung **8** wurde vollständig mit den üblichen spektroskopischen (^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie), massenspektrometrischen (HR-EI-MS), elementaranalytischen sowie Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert. Im HR-EI-Massenspektrum wurde der Moleküllenpeak, der auf die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_4$ passt, *nicht* gefunden. Es wurden die Fragmente $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BN}_4$ detektiert, welche auf eine Fragmentierung zu $[(\text{BH}_2)_2(\text{bdma})]$ (formaler Verlust von H), und $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (Abspaltung der BH_3 -Einheit)⁴³ hindeuten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale ($\delta_{\text{B}} = -2.7$ und -23.8 ppm, siehe Abbildung 37) entsprechend dem Vorliegen zweier magnetisch inäquivalenter Bor-Kerne im Verhältnis 1:1

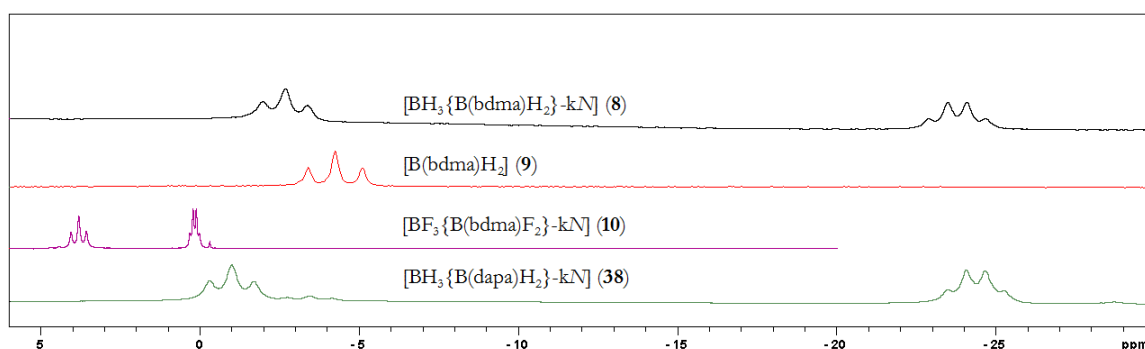


Abbildung 37: ^{11}B -NMR-Spektren der Komplexe **8**, **9**, **10** und **38** (C_6D_6 , 128 MHz, 300 K). Das schwache Signal bei ca. -3.5 ppm im untersten Spektrum kann $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ zugeordnet werden. Für die Diskussion der Komplexe mit dem Liganden dapa siehe Kapitel 4.4.

Die beiden Borkerne zeigen eine deutliche Kopplung zu den Protonen der BH -Einheiten ($\delta_{\text{B}} = -2.7$ ppm, Triplett, 111.5 Hz; $\delta_{\text{B}} = -23.8$ ppm, Quartett, 95.5 Hz). Die Signale der mit den Bor-Kernen koppelnden BH_3 -Protonen konnten nicht mit Bestimmtheit ausgemacht werden, da zum einen das vermutete Signal (Quartett bei 2.87 ppm) zur Hälfte von den Alkylprotonen des Liganden überlagert wird. Zum anderen wird durch die Kopplung der BH_3 -Protonen mit dem Borkern, der ein großes Quadrupolmoment (0.0407 b)^[30] aufweist, das Signal stark verbreitert, sodass es beinahe im Untergrundrauschen untergeht. Dass die Signale aufgrund eines H/D-Austausches mit dem Lösungsmittel nicht genau bestimmt werden können ist auszuschließen, da in diesem Fall die Multiplizität der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum eine andere wäre (^2H : $S = 1+$, führt zu Triplett für BH_2 und zu Quartett für BH_3 im ^{11}B -NMR-Spektrum).

⁴³ Es ist nicht klar, ob $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ als Fragment aus $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ hervorgeht oder eine Verunreinigung im isolierten $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ ist. $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ kann aus $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ und einem Äquivalent Hbdma dargestellt werden.

Das IR-Spektrum zeigt die für Borane zu erwartenden Banden ($\nu\text{BH}_3/\nu\text{BH}_2 = 2365, 2309, 2273 \text{ cm}^{-1}$; $\delta\text{BH}_3 = 1155 \text{ cm}^{-1}$; $\rho\text{BH}_3 = 924 \text{ cm}^{-1}$).^[236a-d] Die Valenzschwingung kann nicht eindeutig dem BH_3 - oder BH_2 -Fragment zugeordnet werden, da die Verbindung $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (**9**) im gleichen Bereich absorbiert. Die Zuordnung der Deformations- und Wiegeschwingung kann jedoch getroffen werden, da diese Banden im Spektrum des Komplexes $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (**9**, siehe unten) nicht oder nur schwach zu erkennen sind.

Einkristalle von **8** wurden durch Sublimation unter vermindertem Druck erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

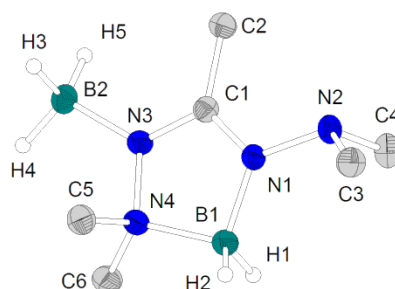


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}\cdot\kappa\text{N}]$ (**8**). Ausgewählte Bindungslängen: B1-N1: 1.540(2) Å, B1-N4: 1.624(2) Å, B2-N3: 1.585(2) Å, C1-N1: 1.329(2) Å, C1-N3: 1.334(2) Å, N1-N2: 1.4296(19) Å, N3-N4: 1.4795(19) Å, B1-H1: 1.122(17) Å, B1-H2: 1.141(17) Å, B2-H3: 1.148(21) Å, B2-H4: 1.148(20) Å, B2-H5: 1.147(20) Å.

Im Komplex sind zwei Boratome von einer formal einfach negativ geladenen Ligandeneinheit komplexiert: Eine BH_2 -Einheit ist in der üblichen chelatisierenden 1,4-Koordination (N1, N4) und eine BH_3 -Einheit ist monodentat über das Imin-Stickstoffatom (N3) gebunden (siehe Abbildung 38).

Das Boratom B1 ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen und zwei Wasserstoffatomen umgeben (Wasserstoffatome wurden in der Kristallstrukturanalyse gefunden), das zweite, exozyklische Boratom ist weniger stark verzerrt tetraedrisch von einem Stickstoffatom und drei Wasserstoffatomen umgeben. Die Bindungslängen für die Bor-Amidbindung (B1-N1) liegt wahrscheinlich aufgrund des Elektronenzugs durch B2 mit 1.54 Å im oberen Bereich der üblichen Bor-Stickstoff-Abstände, genauso wie auch die Bindung B2-N3 (1.58 Å, vergl. Abbildung 39, **A** und **B**). Die Donorbindung B1-N4 ist im Einklang mit veröffentlichten Strukturen.

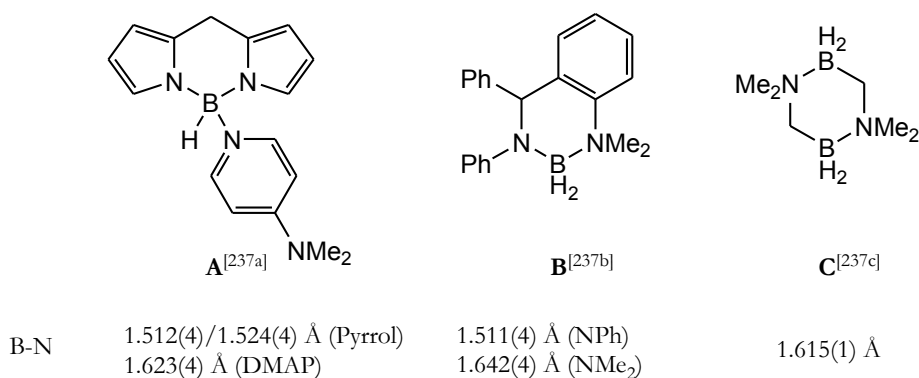


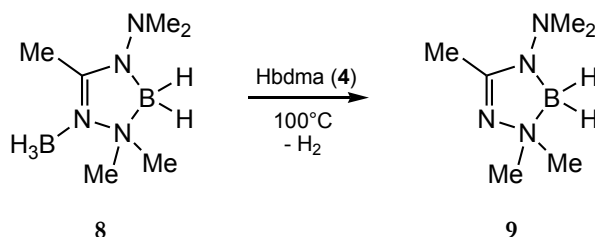
Abbildung 39: Bor-Stickstoff-Komplexe.^[237a-c]

Der Komplex weicht stark von der erwarteten idealisierten C_3 -Symmetrie ab (ideale Spiegelebene durch B2-N3-C1-N4-B1-N1-N2): Es wird eine Halbsessel-Konformation angenommen. Diese *envelope*-Struktur ist auf den größeren Kovalenzradius von Bor im Vergleich zu Stickstoff und Kohlenstoff sowie auf die Ringspannung zurückzuführen. Die Ausbildung einer Halb-Boot-Konformation mit dem BH₂-Fragment außerhalb der Ringebene ist von AL-MASRI *et al.* beschrieben worden (siehe Abbildung 39, **B**).^[237b]

Im Festkörper sind keine nennenswerten intermolekularen Kontakte zu ermitteln.

4.1.3 Beschreibung der Verbindung [B(bdma)H₂] (**9**)

Aus [BH₃{B(bdma)H₂}-κN] (**8**) kann durch eine 1:1-Umsetzung mit Hbdma und Erhitzen auf 100°C der mononukleare Komplex [B(bdma)H₂] **9** erhalten werden.



Schema 54: Darstellung von [B(bdma)H₂] (**9**).

9 ist bei Raumtemperatur flüssig und kann unter vermindertem Druck destilliert werden (40 mbar, 83°C). Bei der Reaktionsführung muss darauf geachtet werden, dass kein Neutralligand mehr in der Reaktionsmischung enthalten ist, da dieser ein azeotropes Gemisch mit dem Zielkomplex bildet⁴⁴. Dieses lässt sich weder durch Erhitzen bei Unterdruck (90°C bei 80 mbar; Hbdma siedet bei 88°C bei 80 mbar) noch durch fraktionierte Destillation einer größeren Menge über eine Vigreux-Kolonnen trennen. Zur reinen Verbindung [B(bdma)H₂] kommt man, wenn das

⁴⁴ Die sauberste Umsetzung wird durch die Reaktion von isoliertem [BH₃{B(bdma)H₂}-κN] mit einem leichten Überschuss von Hbdma ohne Lösungsmittel erzielt, da nach dem Umkondensieren des Produktes das weniger flüchtige [BH₃{B(bdma)H₂}-κN] im Sumpf verbleibt.

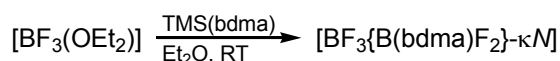
erhaltene Destillat nochmals über Kaliumhydrid destilliert wird, da das gebildete Kaliumsalz K(bdma) nicht flüchtig ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt die drei Singulets der Methylgruppen des Liganden, im Spektrum kann auch das Quartett der beiden Boran-Protonen ($\delta_{\text{H}} = 2.76$ ppm) identifiziert werden. Die Kopplungskonstante ($^1J_{\text{BH}} = 109.0$ Hz) stimmt mit der aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum bestimmten Kopplungskonstante ($\delta_{\text{B}} = 4.25$ ppm, Triplett, $^1J_{\text{BH}} = 109.3$ Hz) überein (siehe Abbildung 37).

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt deutlich die Valenzschwingungen der BH_2 -Gruppe ($\nu_{\text{BH}_2} = 2368, 2334$ cm^{-1}). Die Deformations- und Wiegeschwingungen, wie sie im Spektrum des Komplexes $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ (**8**) zu erkennen sind, sind aufgrund der Kopplungen dieser Schwingungen mit den Gerüstschwingungen des Heterozyklus nicht auszumachen.

4.1.4 Beschreibung der Verbindung $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ (**10**)

$[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ wurde durch die Reaktion von $[\text{BF}_3(\text{OEt}_2)]$ mit einem Äquivalent TMS(bdma) in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.



10

Schema 55: Synthese von $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ (**10**).

In diesem Fall zeigt sich, wie auch bei der Umsetzung von Hbdma oder Hdapa mit BH_3 , dass zwei Äquivalente des Boreduktes mit einem Äquivalent des Ligandsynthons reagieren. Intermediate wie $[\text{BF}_3\{\text{TMS}(\text{bdma})\}]$ konnten aus der 1:1-Umsetzung von TMS(bdma) mit $[\text{BF}_3(\text{OEt}_2)]$ nicht isoliert werden. Der Komplex **10** ist ein farbloser Feststoff, der sich sehr gut in chlorierten, aromatischen sowie etherischen Lösungsmitteln löst, und der durch ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Unter EI-Bedingungen eliminiert der Komplex eine BF_3 -Einheit, sodass im EI-MS-Spektrum nur die Verbindung $[\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2]$ detektiert wird. Sowohl in den ^{11}B - als auch in den ^{19}F -NMR-Spektren können eindeutig zwei verschiedene Bor- bzw. Fluorkerne im Komplex ausgemacht werden, die auch die entsprechenden Kopplungen aufweisen.⁴⁵

Einkristalle des Komplexes wurden aus der Reaktionslösung (Diethylether) bei 4 °C gewonnen. $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}\text{-}\kappa\text{N}]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 40).

⁴⁵ In C_6D_6 : für das BF_3N -Fragment: $\delta_{\text{B}} = 0.13$ ppm, $\delta_{\text{F}} = -138.86$ ppm, $^1J_{\text{BF}} = 12.5$ Hz; für das BF_2N_2 -Fragment: $\delta_{\text{B}} = 3.77$ ppm, $\delta_{\text{F}} = -150.47$ ppm, $^1J_{\text{BF}} = 30.6$ Hz, siehe Abbildung 37.

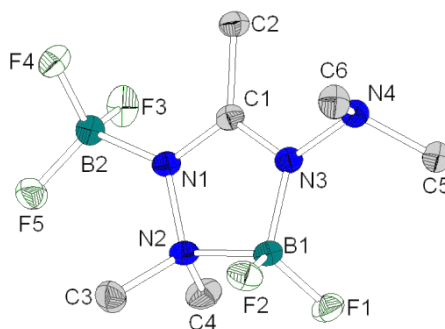


Abbildung 40: Molekülstruktur von $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**10**). Ausgewählte Bindungslängen: B1-F1: 1.365(2) Å, B1-F2: 1.375(2) Å, B1-N2: 1.663(3) Å, B1-N3: 1.521(2) Å, B2-F3: 1.380(2) Å, B2-F4: 1.378(3) Å, B2-F5: 1.374(3) Å, C1-N1: 1.333(2) Å, C1-N3: 1.3131(2) Å, N1-N2: 1.462(2) Å, N3-N4: 1.429(2) Å.

Die Verbindung ist analog zu der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**) aufgebaut: Der bdma-Ligand koordiniert in der typischen chelatisierenden 1,4-Koordination an ein BF_2 -Fragment. Der sich daraus bildende Borheterozyklus bindet über das Imin-Stickstoffatom (N1) an ein weiteres BF_3 -Fragment.

Das **endozyklische** Bor-Atom (B1) ist tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Fluoratomen umgeben, während das **exozyklische** Bor-Atom (B2) tetraedrisch von einem Stickstoff- und drei Fluoratomen koordiniert ist. Alle Bor-Fluor-Bindungslängen liegen zwischen 1.36 und 1.38 Å. Die Bor-Amid-Bindung (B1-N3) beträgt 1.52 Å, während die beiden rein dativen Bor-Stickstoffbindungen bei 1.60 Å (BF_3 -Imin, B2-N1) und 1.66 Å (BF_2 -Amin, B1-N2) liegen. Der Vergleich mit literaturbekannten Komplexen (Abbildung 41) zeigt keine anomalen Bindungsverhältnisse.

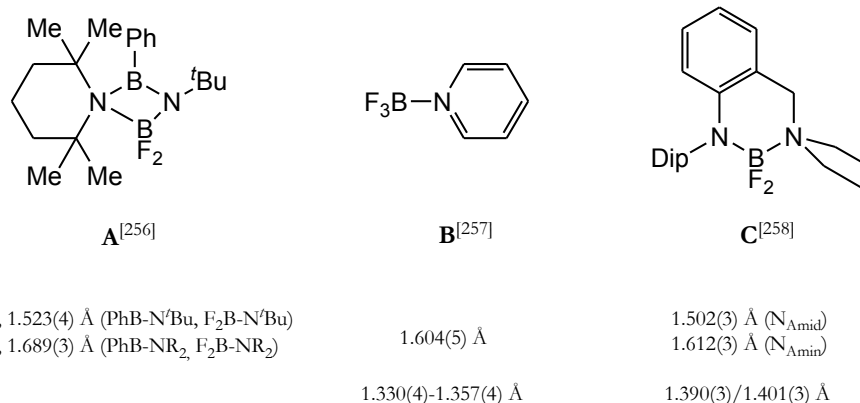


Abbildung 41: Verschiedene Bor-Fluoro-Amid-Komplexe.^[256-258]

Der direkte Vergleich von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**) und $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**10**) zeigt, dass die Bor-Stickstoff-Bindungen, die einen reinen dativen Charakter haben (B1-N2 bzw. B2-N1), im BH_3 -Addukt kürzer sind als im BF_3 -Addukt. Dies kann sowohl auf sterische als auch auf elektronische Gründe zurückgeführt werden.⁴⁶

⁴⁶ BH_3 ist eine stärkere LEWIS-Säure als BF_3 . Die LEWIS-Acidität von BF_3 ist aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Bindungen zwischen Bor und Fluor reduziert.

Bindungslängen in $[\text{BX}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{X}_2\}-\kappa\text{N}]$		
	8 (X = H)	10 (X = F)
$\text{BX}_3\text{-N}$	1.585(2) Å	1.602(3) Å
$\text{BX}_2\text{-NMe}_2$	1.624(2) Å	1.663(3) Å
$\text{BX}_2\text{-N}^{\text{endo}}\text{NMe}_2$	1.540(2) Å	1.521(2) Å
N-N^{endo}	1.480(2) Å	1.462(2) Å
N-N^{exo}	1.430(2) Å	1.429(2) Å

Tabelle 4: Vergleich der Bindungslängen in den Komplexen **8** und **10**.

Im Gegensatz dazu ist die Bor-Amid-Bindung im Fluor-Derivat kürzer, genauso wie auch die endozyklische N-N-Einfachbindung. Die kurze Amid-Bindung kann mit der hohen Bindungspolarität erklärt werden. Die kürzere endozyklische N-N-Einfachbindung im Komplex **10** beruht wahrscheinlich darauf, dass BF_3 eine schwächere LEWIS-Säure ist als BH_3 und somit dem Heterozyklus weniger Elektronendichte entzogen wird, sodass die endozyklischen Bindungen in **10** stärker sind als in **8**.

Im Festkörper sind aufgrund der basischen Fluorid-Liganden deutliche intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden (Abbildung 42).

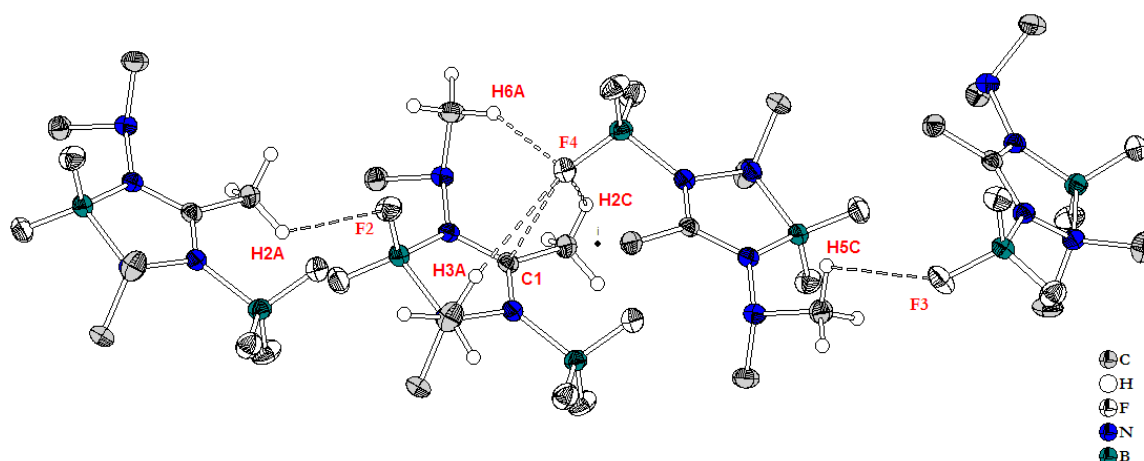


Abbildung 42: Intermolekulare Abstände im Kristallverband: F2-H2A : 2.57 Å, F3-H5C : 2.61 Å, F4-C1 : 3.015(2) Å, F4-H2C : 2.83 Å, F4-H3A : 3.00 Å, F4-H6A : 2.56 Å.

Diese Kontakte lassen sich mit dem Vorliegen verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen erklären:

Zum einen wird durch die Koordination der BF_3 -Einheit an den Heterozyklus $[\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2]$ das α -Proton des Imin-Gerüsts acidifiziert, wodurch eine Wasserstoffbrücke zum benachbarten Molekül ausgebildet werden kann (F2-H2A in Abbildung 42).

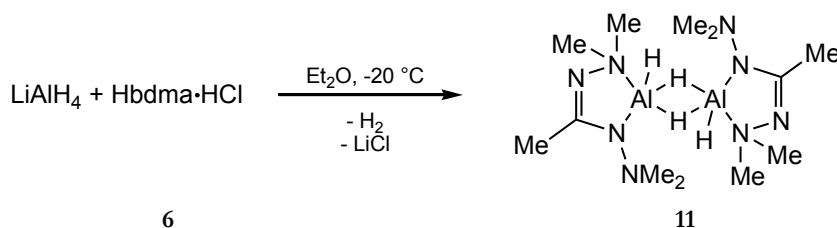
In der Literatur werden häufig Reaktionen beschrieben, in denen Dimethylamino-Gruppen durch starke Basen deprotoniert werden.^[259a-c] Eine weitere Wasserstoffbrücke kann dementsprechend durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Protonen einer

Dimethylaminogruppe und benachbarten stark basischen Fluor-Liganden erklärt werden (F3-H5C).

Eine dritte Wasserstoffbrücke kann zwischen F4 und H6A ausgemacht werden. Dieser intermolekulare Kontakt ist dahingehend interessant, dass er dazu führt, dass sich das Fluoratom F4 und das sp^2 -Kohlenstoffatom C1 des Nachbarmoleküls auf $3.015(2) \text{ \AA}$ annähern, was deutlich unterhalb der Summe (3.2 \AA)^[30] der VAN DER WAALS-Radien von Fluor und Kohlenstoff liegt. Dies ist wahrscheinlich unter anderem auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen, da das Kohlenstoffatom C1 durch die -I-Effekt-Substituenten eine erhöhte positive Partialladung erhält, die mit dem negativ polarisierten Fluoratom wechselwirken kann. Diese Erklärung ist plausibler als das Ausbilden weiterer Wasserstoffbrückenbindungen von F4 aus: Die Wasserstoffatome H2C und H3A liegen mit Abständen von 2.83 bzw. 3.00 \AA an der Grenze der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Fluor und Wasserstoff (2.9 \AA).^[30]

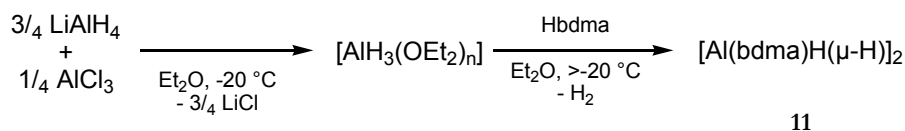
4.1.5 Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (11)

$[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ wurde erstmals aus der Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{Hbdma}\cdot\text{HCl}$ in Diethylether bei tiefen Temperaturen erhalten.



Schema 56: Darstellung von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (11).

Aufgrund der Unlöslichkeit von $\text{Hbdma}\cdot\text{HCl}$ in diesem Reaktionsmedium waren die Ausbeuten schlecht und das Produkt stark verunreinigt, später konnte gezeigt werden, dass der Komplex durch die Reaktion von *in situ* erzeugtem Alan-Diethyletherat $[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)_n]$ mit Hbdma in Diethylether sauberer und in besseren Ausbeuten anfällt.⁴⁷



Schema 57: Optimierte Synthese von 11.

Anstelle des Etherates des Alans können auch Amino-Komplexe $[\text{AlH}_3(\text{NR}_3)]$ als Edukte verwendet werden. Der Vorteil dieser Amin-Addukte ist die höhere thermische Stabilität. Die

⁴⁷ Das kann dadurch erklärt werden, daß durch die Deprotonierung von $\text{Hbdma}\cdot\text{HCl}$ durch LiAlH_4 sowohl Hbdma als auch LiAlH_4 und AlH_3 in Lösung vorliegen. LiAlH_4 kann anschließend neutrales Hbdma reduzieren. Kontrollversuche, in denen neutrales Hbdma mit LiAlH_4 umgesetzt wurden, zeigten auch in diesem Fall ein kompliziertes, nicht auftrennbares Produktgemisch. Eine ähnliche Beobachtung konnte bei der Darstellung des Komplexes $[\text{AlH}_3(\text{DMAP})]$ gemacht werden.^[226a]

Amin-Komplexe $[\text{AlH}_3(\text{NR}_3)]$ werden aus LiAlH_4 und $\text{NR}_3 \cdot \text{HCl}$ durch Wasserstoffeliminierung dargestellt, was bedeutet, dass ein Hydrid-Ligand des Aluminiums verschwendet wird. Somit ist die Synthese von **11** über die Kommutierung von LiAlH_4 mit AlCl_3 die atomökonomischere Variante und deswegen zu bevorzugen.

$[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ wurde vollständig durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, HR-EI-Massenspektrometrie, elementaranalytische und Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert. In ^1H -NMR-Spektren wird für die Hydrid-Liganden nur ein Signal beobachtet, was zu der Annahme führt, dass der Komplex in Lösung entweder monomer vorliegt oder die Signale der AlH_2 -Einheiten durch Ligandscrambling koaleszieren (Die gleiche Beobachtung wurde bei **38** gemacht, siehe dort). Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren (200 K, d_8 -Toluol) zeigten keine Dekoaleszenz der AlH_2 -Signale. Das steht im Gegensatz zu den Arbeiten von DÜMICHEN *et al.*, die feststellen konnten, dass Bis(3-dimethylaminopropylalan) $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$ beim Abkühlen auf -50°C zwei Signale für das endständige und das verbrückende Wasserstoffatom zeigt.^[239]

Im IR-Spektrum des Komplexes **11** kann deutlich bei 1831 cm^{-1} die Aluminium-Hydrid-Valenzschwingung beobachtet werden. Die Bande ist allerdings für das Vorliegen von endständigen neben verbrückenden Hydrid-Protonen ungewöhnlich scharf, möglicherweise liegt eine der zu diesen Wasserstoffliganden gehörenden Banden unter der CN-Schwingung (1565 cm^{-1}), die wiederum ungewöhnlich breit ist.⁴⁸ Literaturbekannte Aluminiumhydride mit einem ähnlichen Koordinationsmuster zeigen die Valenzschwingungen liegen im niederenergetischeren Bereich ($1720 - 1790\text{ cm}^{-1}$).^[240a-c]

Die Hydrid-Liganden weisen einen basischeren Charakter und damit verbunden eine höhere Reaktivität auf als der Dimethylkomplex $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$, **14**: Mit $t\text{BuNH}_2$ wird $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\text{NH}^t\text{Bu})]$ (**12**)⁴⁹ erhalten, $t\text{BuOH}$ liefert $[\text{Al}(\text{bdma})(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ (**13**)⁵⁰ und Umsetzungen mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ ergeben $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**16**) und $[\text{Al}(\text{bdma})\text{HCl}]$ (**17**). Sekundäre Amine (HNEt_2 , HN^iPr_2 , $\text{HN}(\text{TMS})(^t\text{Bu})$, $\text{HN}(\text{TMS})_2$) reagieren nicht. Hydroaluminierungsreaktionen (Phenylacetylen, 1-Hexin, 1-Octen) finden nicht statt, genauso wenig wie die Insertion von Chalkogeniden (S, Se) in die Al-H-Bindungen. $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ kann in einer Kommutierungsreaktion mit $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**16**) zu $[\text{Al}(\text{bdma})\text{HCl}]$ (**17**) umgesetzt werden.

Einkristalle der Verbindung wurden durch Sublimation bei vermindertem Druck erhalten. $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ aus mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Al-H-Protonen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert werden, die Methylprotonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

⁴⁸ Die Zuordnung der Banden könnte durch Synthese der deuterierten Verbindung $[\text{Al}(\text{bdma})\text{D}(\mu\text{-D})]_2$ und Vergleich der Spektren von **10** und **[D]-10** ermöglicht werden.

⁴⁹ Durch ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie nachgewiesen. Im HR-EI-MS wird das Fragment $[\text{Al}(\text{bdma})(\text{N}^t\text{Bu})]$ detektiert.

⁵⁰ Durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie EI-MS-Spektrometrie nachgewiesen.

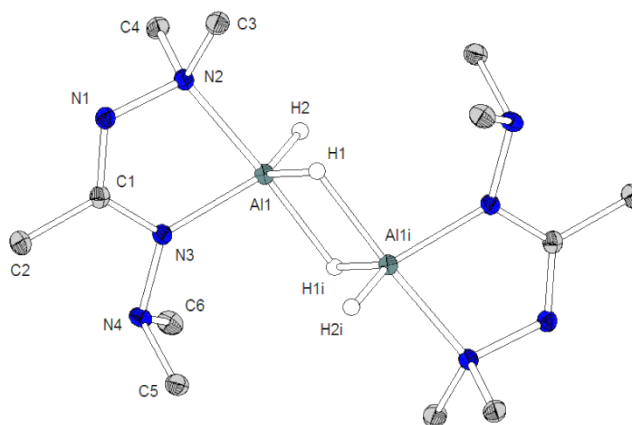


Abbildung 43: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (**11**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-N2: 2.052(1) Å, Al1-N3: 1.874(1) Å, Al1-H1: 1.584(14) Å, Al1-H2: 1.484(13) Å, Al1-H1i: 1.863(13) Å, Al1-Al1i: 2.721(1) Å, C1-N1: 1.310(1) Å, C1-N3: 1.359(1) Å, N1-N2: 1.478(1) Å, N3-N4: 1.444(1) Å.

Der Komplex weist Inversionsymmetrie auf. Die Aluminiumatome sind verzerrt trigonal bipyramidal von zwei Stickstoff- (axiale und äquatoriale Position) und drei Wasserstoffatomen (axiale und zwei äquatoriale Positionen) umgeben. Zwei der vier Wasserstoffatome sind asymmetrisch verbrückend zwischen den beiden Aluminiumatomen angeordnet, sodass ein Wasserstoffligand, der im Koordinationspolyeder eines Aluminiumatoms die axiale Position einnimmt, gleichzeitig die äquatoriale Position bezüglich des anderen Aluminiumatoms einnimmt.

Die Amin-Donorsubstituenten NMe_2 befinden sich in den äquatorialen Positionen, während die anionischen Amid-Stickstoffsubstituenten in der Ebene um die Aluminiumatome liegen. Dieser Koordinationsmodus ist häufig in den Systemen vertreten, die aus den formalen Einheiten $[\text{AlH}_2\text{L}_2]^{[221,229,241\text{a-c}]}$ (L = monodentater Ligand) bestehen. Die Abstände zwischen den Aluminium- und den Stickstoffatomen einerseits^[221,229,242a-d] sowie die Abstände zwischen den Aluminium- und den Wasserstoffatomen^[221,229] andererseits liegen im Bereich der literaturbekannten Bindungslängen (siehe Abbildung 44).

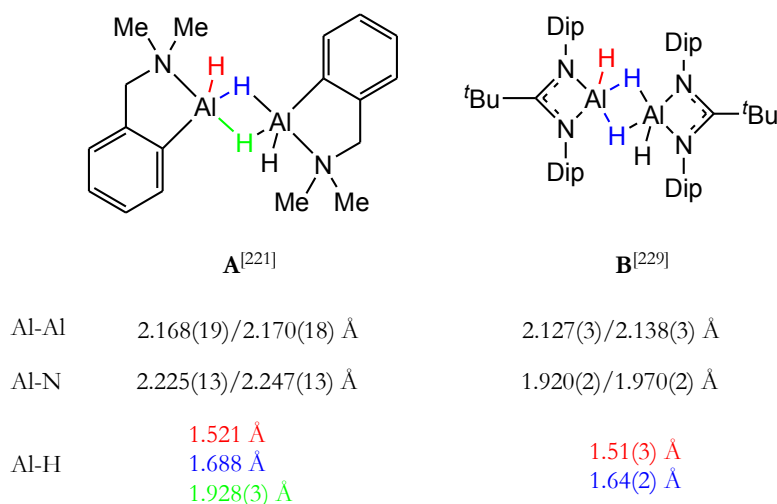


Abbildung 44: Dimere Aluminiumdihydrido-Komplexe.^[221, 229] Für Komplex A sind nicht alle Aluminium-Wasserstoff-Abstände die Standardabweichungen angegeben worden, Komplex B ist ein zentrosymmetrischer Komplex, dessen verbrückende Wasserstoffliganden die selben Abstände zu den Aluminiumatomen aufweisen.

Dieser Komplex zeigt deutlich den ausgeprägten hydridischen Charakter der aluminiumgebundenen Wasserstoffatome, da die Dimerisierung über verbrückende Hydridliganden gegenüber einer Koordination über den iminischen Stickstoff begünstigt ist. Ähnliche Struktur motive sind in der Literatur beschrieben worden (siehe Abbildung 44 und 45), so unter anderem in den Komplexen $[\text{AlH}(\mu\text{-H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$,^[239] $[\text{AlH}_2(\mu\text{-H})\text{THF}]_2$,^[243] und $[\text{AlH}_2(\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{NMe}_2)]_2$.^[244]

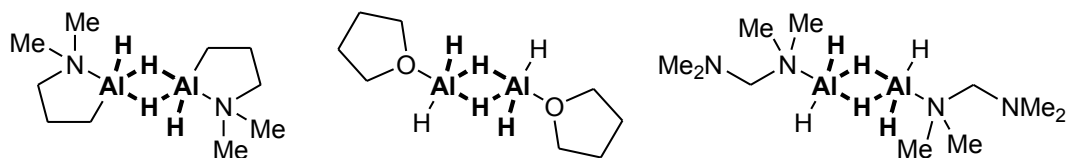


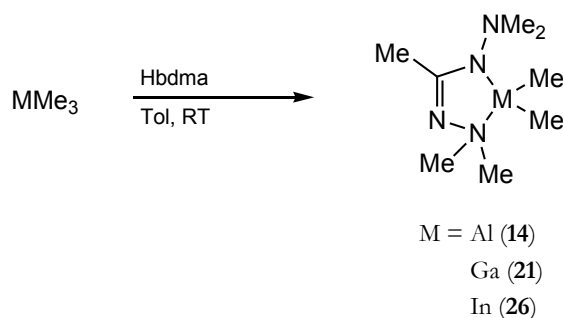
Abbildung 45: Weitere dimere Aluminiumhydrid-Komplexe mit einer $\text{AlH}(\mu\text{-H})$ -Baueinheit.

Im Gegensatz zu den beiden vorher besprochenen, planaren Strukturen $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**) und $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**10**) nimmt der Heterometallazyklus eine *envelope*-Konformation ein (Winkel zwischen den Ebenen N3-C1-N1-N2 und N2-Al1-N3 : $18.61(5)^\circ$). Das liegt sowohl an dem größeren Kovalenzradius des Aluminiums im Vergleich zum Bor als auch an der asymmetrischen Koordination der Aluminiumatome.

Im Festkörper sind im Gegensatz zum Komplex $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (**39**) keine nennenswerten intermolekularen Kontakte zu ermitteln, was auf die unterschiedliche Basizität des dapa- und bdma-Liganden zurückzuführen ist (siehe Abbildung 94).

4.1.6 Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**14**), $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**21**) und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**26**)

Die Komplexe $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$, $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ konnten durch die Umsetzungen der Trimethylverbindungen der jeweiligen (Halb)Metalle mit einem Äquivalent Hbdma in Hexan bzw. Toluol in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 58: Darstellung der Komplexe **14**, **21** und **26**.

Die Verbindungen sind farblose Feststoffe, die sich im Feinvakuum und bei erhöhter Temperatur ohne Zersetzung sublimieren lassen.

In verschiedenen Reaktivitätsstudien hat sich gezeigt, dass die Verbindungen (**14**, **21**, **26**) nicht ohne weiteres weiter funktionalisiert werden können:

Sie reagieren nicht unter Insertion mit den Chalkogenen Schwefel oder Selen ($[M(\text{bdma})(\text{SMe})_2]$ bzw. $[M(\text{bdma})(\text{SeMe})_2]$ erwartet)^[250a-c] und sie lassen sich nicht durch $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ zu $[M(\text{bdma})(\text{Me})(\text{Cl})]$ protolysieren.^{51,[161e]}

Die Bildung von $[M(\text{bdma})_2\text{Me}]$ durch die Reaktion von $[M(\text{bdma})\text{Me}_2]$ mit einem weiteren Äquivalent Hbdma konnte nicht beobachtet werden, ebenso wenig reagieren die Dimethylkomplexe unter Methaneliminierung mit protischen Reagentien (H_2S und EtOH) zu den substituierten Derivaten $[M(\text{bdma})\text{MeX}]$ oder $[M(\text{bdma})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{SH}$, OEt). Bei den letztgenannten Umsetzungen konnte NMR-spektroskopisch das Vorliegen des neutralen Liganden Hbdma nachgewiesen werden, sodass davon auszugehen ist, dass der basische bdma-Ligand durch die protischen Reagentien protoniert und als Neutralverbindung aus dem Komplex verdrängt wird. Die Komplexe neigen nicht zu Kommutationsreaktionen: Umsetzungen von **14** mit **16** bzw. **21** mit **24** führen nicht zu den „gemischten“ Komplexen $[M(\text{bdma})(\text{Me})(\text{Cl})]$.

Wie zu erwarten ist, stabilisiert die tetraedrische Koordination um die Metallzentren die Komplexe soweit, dass sie eine verminderte Reaktivität aufweisen: Im Gegensatz zu den pyrophoren Trimethylverbindungen von Aluminium, Gallium und Indium sind die Komplexe nicht selbstentzündlich an Luft.^[30]

Während die Komplexe **14** und **21** keine ungewöhnlichen NMR-Spektren ergeben, werden in den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ die NMe_2 -Einheiten *nicht* als getrennte Singulets beobachtet (siehe Abbildung 46 und 47).

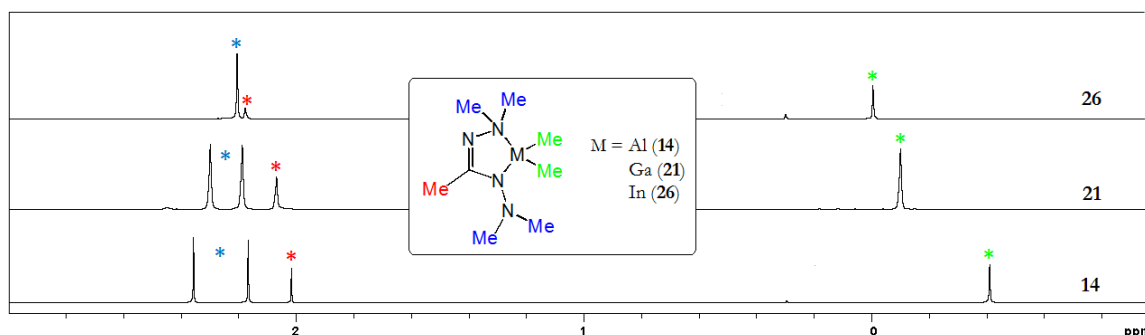


Abbildung 46: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **14**, **21** und **26** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K). Das Signal bei ca. 0,3 ppm kann Schliff fett zugeordnet werden.

Interessanterweise spaltet das Signal der Dimethylamino-Gruppen von **26** in d^8 -Toluol in zwei übereinanderliegende Singulets auf, ohne eine deutliche Signalverbreiterung zu zeigen.

⁵¹ Zumindest für Aluminium konnte gezeigt werden, dass sich auch aus AlMe_2Cl und Hbdma *nicht* der gemischte Komplex $[\text{Al}(\text{bdma})(\text{Me})(\text{Cl})]$ bildet. Bei einer entsprechenden Umsetzung im NMR-Massstab konnte eindeutig $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ neben $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ im Verhältnis 1:1 identifiziert werden. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Arbeiten von GRUNDY *et al.*,^[161e] die durch Umsetzung von neutralen Amidinen mit AlMe_2Cl Methylchloroamidinat-Komplexe erhalten haben. Für die Reaktion von InMe_2Cl mit Hbdma konnten Hinweise auf eine Adduktbildung (Generierung von $[\text{InMe}_2\text{Cl}(\text{Hbdma})]$) gefunden werden.

Das deutet darauf hin, dass es sich hier nicht um Koaleszenz-Phänomene sondern um das Vorliegen zweier isochroner Signale handelt. Um diesen Sachverhalte weiter zu beleuchten, wurden ^1H -NMR-Messungen in einem Gemisch aus C_6D_6 und $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ durchgeführt.

Durch die Hinzugabe weniger Tropfen $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ zu einer Lösung von **26** in deuteriertem Benzol spaltet das Signal der Dimethylaminogruppen in zwei grundliniengetreunte Signale auf und es wird das für die anderen Komplexe der Art $[\text{M}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ beobachtete Spektrum erhalten (siehe Abbildung 47).⁵²

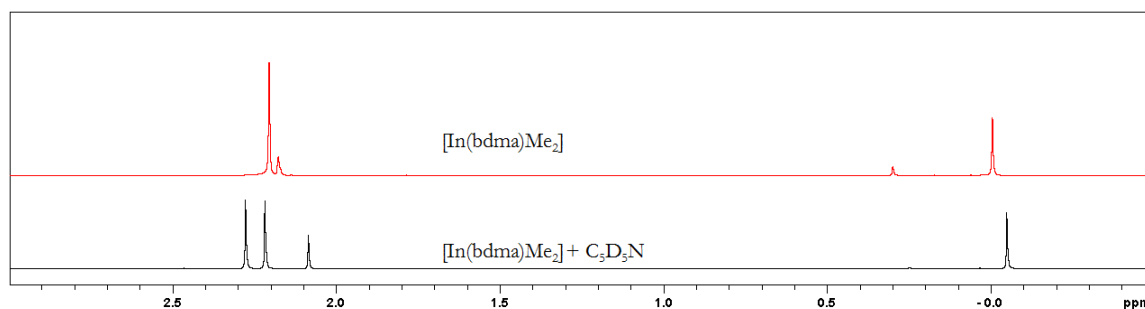
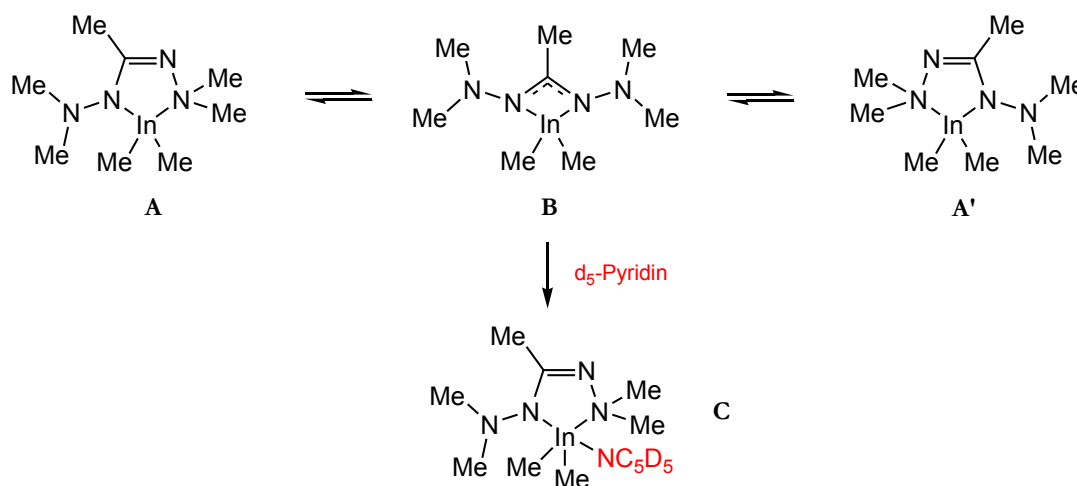


Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektrum von **26** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K). Das obere Spektrum zeigt eine Probe von reinem $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ in C_6D_6 , im unteren Spektrum wurden wenige Tropfen deuteriertes Pyridin zu der Probe hinzugegeben. Das Signal bei ca. 0.3 ppm kann Schliff fett zugeordnet werden.

Da das Spektrum in C_6D_6 ohne Pyridin auf das Vorliegen einer Amidinat-ähnlichen Spezies (Schema 59, **B**) hindeutet, die sich durch Isomerisierungsreaktionen erklären lässt,⁵³ wurden VT-NMR-Messungen in d^8 -Toluol im Bereich von 200 bis 360 Kelvin durchgeführt (siehe Abbildung 48).



Schema 59: Potentielle Isomerisierungsreaktionen von $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ und Bildung eines Pyridin-Adduktes $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2\text{py}]$.

⁵² Werden Lösungen von **26** in Toluol mit wenig Pyridin versetzt, kann nach Abdampfen des Lösungsmittels nur der solvathfreie Komplex $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ isoliert werden. Somit ist die im NMR-Spektrum beobachtete Addukt-Bildung reversibel.

⁵³ In Kristallstrukturen von **26** liegt der Komplex in der „unsymmetrischen“ Form **A** bzw. **A'** vor (siehe Schema 59).

Mit diesen NMR-Experimenten sollte es möglich sein, bei tiefen Temperaturen den Isomerisierungsprozess soweit zu verlangsamen, dass die beiden „unsymmetrischen“ Isomere **A** und **A'** beobachtet werden können (siehe Schema 59).

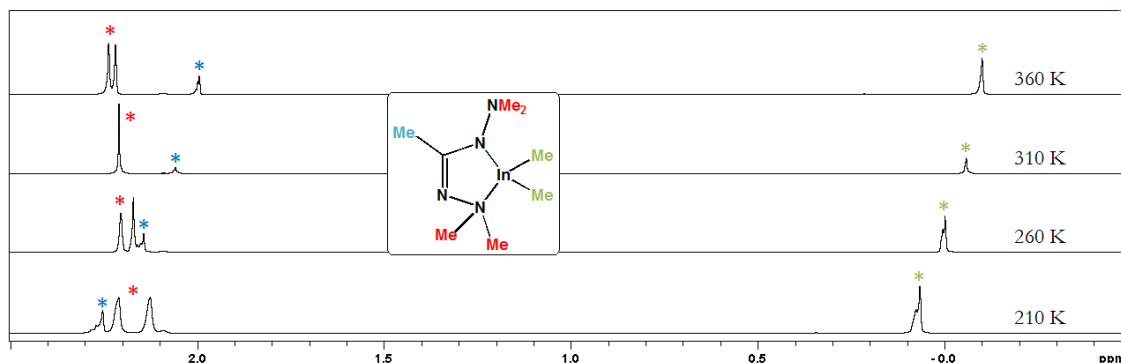


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**26**) bei verschiedenen Temperaturen (500 MHz, d_8 -Toluol). *: Signal der InMe_2 -Einheit; *: Signal(e) der Dimethylamino-Einheiten; *: Signale der zentralen Methyl-Gruppe.

In den ^1H -NMR-Spektren können drei Signale ausgemacht werden, die eine nahezu lineare Korrelation zur Messtemperatur aufweisen. Sowohl das Signal der Methylgruppen der Dimethylindiumeinheit (InMe_2 , mit * gekennzeichnet) als auch das Signal der zentralen Methylgruppe (mit * gekennzeichnet) erscheinen mit höherer Temperatur bei höherem Feld. Im Gegensatz dazu steht eine der beiden Dimethylaminogruppen (mit * gekennzeichnet), die einem gegenläufigen Trend folgt: Mit steigender Temperatur absorbiert die Dimethylaminogruppe bei tieferem Feld. Das Signal der anderen Dimethylaminogruppe (ebenfalls mit * gekennzeichnet) scheint keine Auswirkungen durch die Messtemperatur zu erfahren, da die Verschiebungen zwischen 210 K und 360 K nahezu gleich bleiben.

In diesem Fall kann nicht von Koalezenzphänomenen ausgegangen werden, da die dafür typische Signalverbreiterung ausbleibt. Somit ist eine Isomerisierungsreaktion wie in Schema 59 abgebildet unwahrscheinlich.

Eine analoge Temperaturabhängigkeit ist in den NMR-Spektren der leichteren Homologen **14** und **21** nicht festgestellt worden.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der drei Komplexe $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**14**), $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**21**) und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**26**) wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexan-Lösung der jeweiligen Komplexe auf -23°C erhalten. Alle drei kristallisieren lösungsmittelfrei und monoklin mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu den Verbindungen $[\text{M}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**41**), Ga (**43**), In (**44**)), die alle die gleiche Raumgruppe aufweisen ($P12_1/n1$), haben die drei Komplexe $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$, $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ jeweils unterschiedliche Raumgruppen ($[\text{M}(\text{bdma})\text{Me}_2]$: $\text{M} = \text{Al}$: $I12/a1$, Ga : $P2_1/a$, In : $P12_1/c1$). Dieser Unterschied dürfte auf Packungseffekte zurückzuführen sein, die durch kleine Unterschiede in den Bindungslängen und -winkel zustande kommen, da im

Festkörper der drei Verbindungen keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten sind.

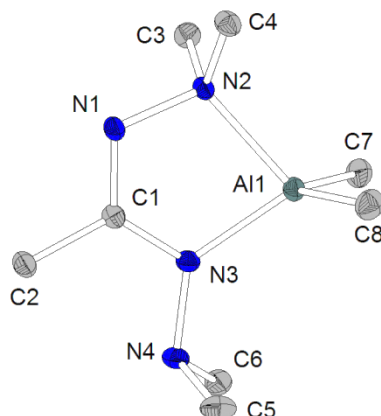


Abbildung 49: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**14**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-C7: 1.959(1) Å, Al1-C8: 1.958(2) Å, Al1-N2: 2.001(1) Å, Al1-N3: 1.883(1) Å, C1-N1: 1.310(2) Å, C1-N3: 1.348(2) Å, N1-N2: 1.482(2) Å, N3-N4: 1.439(1) Å.

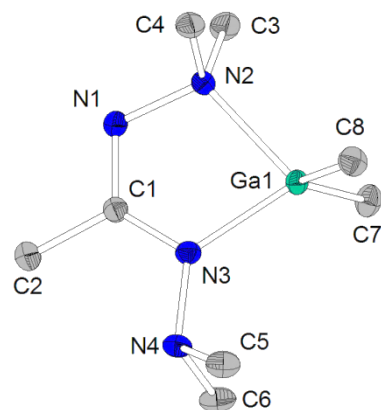


Abbildung 50: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**21**). Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-C7: 1.968(2) Å, Ga1-C8: 1.968(2) Å, Ga1-N2: 2.073(2) Å, Ga1-N3: 1.945(2) Å, C1-N1: 1.316(3) Å, C1-N3: 1.339(2) Å, N1-N2: 1.478(2) Å, N3-N4: 1.430(2) Å.

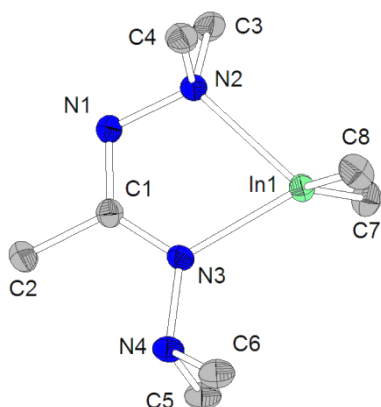


Abbildung 51: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**26**). Ausgewählte Bindungslängen: In1-C7: 2.154(3) Å, In1-C8: 2.158(3) Å, In1-N2: 2.277(2) Å, In1-N3: 2.154(2) Å, C1-N1: 1.318(4) Å, C1-N3: 1.339(4) Å, N1-N2: 1.468(3) Å, N3-N4: 1.435(3) Å.

Ein Überblick über die Bindungslängen der Liganden der drei Komplexe **14**, **21** und **26** sind in Abbildung 52 dargestellt.

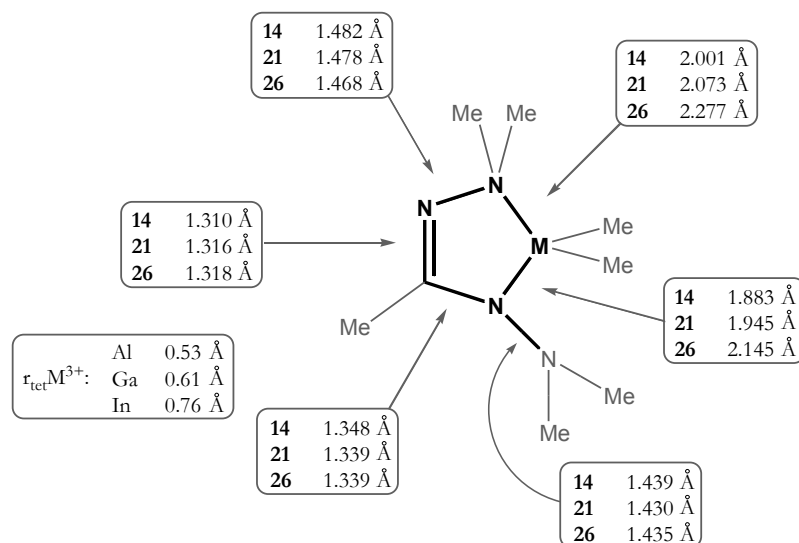


Abbildung 52: Übersicht über die Bindungslängen der Komplexe **14**, **21** und **26** und die Ionenradien der Kationen in tetraedrischer Koordination.^[30] M = Al (**14**), Ga (**21**), In (**26**). Der Übersicht halber sind die Standardabweichungen nicht angegeben worden.

Die Längen der Bindungen zwischen den Stickstoffatomen des Liganden bdma und den Metallkationen M^{3+} steigen in der Reihe $Al^{3+} < Ga^{3+} < In^{3+}$ an, wie es nach dem Gang der wachsenden Ionenradien zu erwarten ist. Die Abstände zwischen den Atomen innerhalb des Liganden deuten auf eine ausgeprägte Delokalisierung der negativen Ladung über die zentrale N-C-N-Einheit hin. Abgesehen von den Metall-Stickstoff-Bindungslängen unterscheiden sich die restlichen Bindungen der jeweiligen Komplexe nicht signifikant.

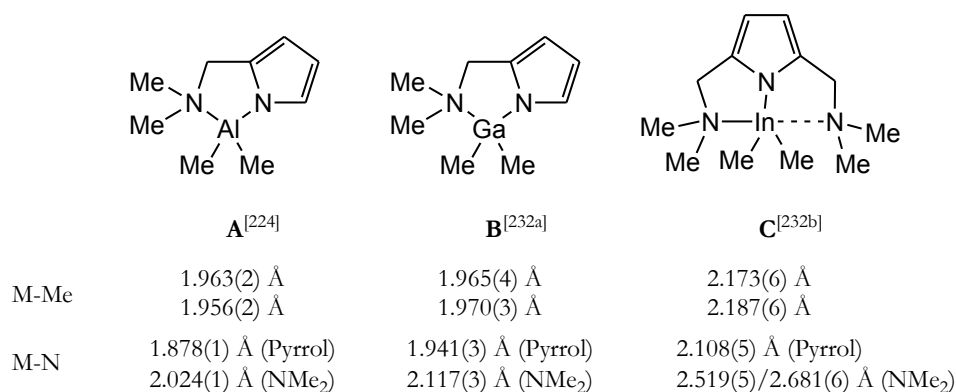


Abbildung 53: Verschiedene Gruppe 13-Dimethyl-Komplexe.^[224,232a,b]

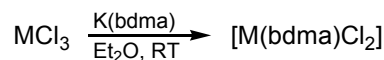
Ein Vergleich der Komplexe **14**, **21** und **26** mit literaturbekannten Verbindungen zeigt keine Auffälligkeiten (siehe Abbildung 53, für weitere Vergleiche siehe ^[128a,227a,242b,d,251a-d]), mit der Ausnahme des Indium-Komplexes **26**: Die Indium-Stickstoff-Bindungen (In-NMe₂: 2.28 Å, In-NNMe₂: 2.14 Å) unterscheiden sich dahingehend, dass beide Bindungstypen kürzer sind als im Dimethylaminomethylpyrrol-Derivat (Abbildung 53, **C**): Die Indiumamid-Bindung in **26** ist

geringfügig kürzer, während die Indium-Amin-Bindung wesentlich kürzer ist: Diese deutlich kürzere Bindung in **26** kann zum einen mit der kleineren Koordinationszahl von **26** im Vergleich zum Komplex **C** in Abbildung 53 und der damit verbundenen geringeren sterischen Belastung in **26** erklärt werden. Zum anderen weist der bityklische Komplex **C** in den beiden monocyklischen Einheiten InN_2C_2 jeweils nur (formale) Einfachbindungen auf, was ihm mehr Möglichkeiten bietet, durch Rotation um diese Einfachbindungen dem sterischen Druck auszuweichen. Dem gegenüber hat Komplex **26** eine (formale) Doppelbindung im Zyklus, was die Rotation und damit die Flexibilität deutlich einschränkt.

In den Kristallstrukturen von **14**, **21** und **26** können keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen ausgemacht werden.

4.1.7 Beschreibung der Verbindungen [Al(bdma)Cl₂] (**16**) und [Ga(bdma)Cl₂] (**24**)

Die Komplexe **16** und **24** konnten durch Salzeliminierungsreaktionen aus Aluminium- bzw. Galliumtrichlorid und einem Äquivalent eines anionischen Ligandderivates (K(bdma), Li(bdma), Na(bdma)) in etherischer sowie toluolischer Lösung erhalten werden.



M = Al (**16**)

Ga (**24**)

Schema 60: Darstellung von [M(bdma)Cl₂] (M = Al (**16**), Ga (**24**)).

Eine weitere Synthesevariante für das Galliumderivat ist die Umsetzung von [Zn(bdma)₂] mit GaCl₃ in Toluol. Die Verbindungen **16** und **24** sind gut löslich in aliphatischen, aromatischen, etherischen und chlorierten Lösungsmitteln und stellen im Feinvakuum unzersetzt sublimierbare farblose Feststoffe dar. Analoge molekulare Komplexe des Indiums [In(bdma)Cl₂] darzustellen ist nicht gelungen, wahrscheinlich aufgrund des relativ großen Ionenradius des Indiumatoms, was zur Bildung von at-Komplexen führt. Die Synthese von Halogenido-Komplexen des Indiums gelang schließlich durch die Verwendung von InI₃ (siehe **4.1.11**).

Die Komplexe [M(bdma)Cl₂] (M = Al (**16**), Ga (**24**)) sind durch ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden. Die Chloratome lassen sich durch Nucleophile wie z. B. Hydrid- oder Dimethylamid-Anionen substituieren unter Bildung der Verbindungen [M(bdma)H₂] und [M(bdma)(NMe₂)₂]. Durch die Reaktion von [M(bdma)Cl₂] mit weiteren Äquivalenten Li(bdma) oder K(bdma) können die Komplexe [M(bdma)₂Cl] (M = Al (**18**), Ga (**25**)) generiert werden.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Sublimation bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck (für [Al(bdma)Cl₂]) oder durch Lagerung einer gesättigten Lösung von [Ga(bdma)Cl₂] in Hexan bei -23°C erhalten. [Al(bdma)Cl₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*12₁/*n*1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz dazu kristallisiert [Ga(bdma)Cl₂] in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcab* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlichen Raumgruppen können durch Packungseffekte erklärt werden, hervorgerufen durch geringfügige Unterschiede in den Bindungslängen der beiden Verbindungen.

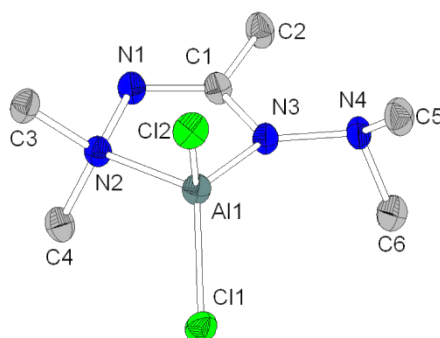


Abbildung 54: $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**16**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen: Al1-Cl1: 2.121(1) Å, Al1-Cl2: 2.116(1) Å, Al1-N2: 1.959(2) Å, Al1-N3: 1.833(2) Å, C1-N1: 1.317(3) Å, C1-N3: 1.357(3) Å, N1-N2: 1.484(2) Å, N3-N4: 1.435(3) Å.

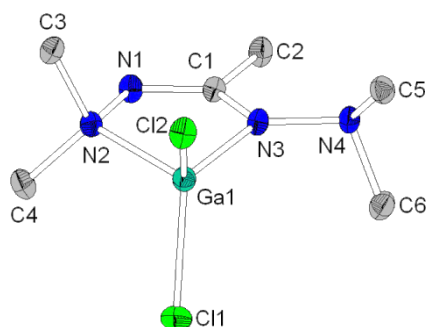


Abbildung 55: $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**24**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-Cl1: 2.168(7) Å, Ga1-Cl2: 2.160(1) Å, Ga1-N2: 2.006(2) Å, Ga1-N3: 1.891(2) Å, C1-N1: 1.309(4) Å, C1-N3: 1.358(4) Å, N1-N2: 1.485(3) Å, N3-N4: 1.428(3) Å.

16 und **24** sind verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Chloratomen koordiniert. Die Bindungslängen M-Cl liegen bei 2.12 Å (M = Al) und 2.16 Å (M = Ga) und sind damit im Einklang analoger Verbindungen (siehe Abbildung 56), die Abstände zwischen den Amid-Stickstoffatomen und den Metallkationen liegen bei 1.83 Å (M = Al) bzw. 1.89 Å (M = Ga), während die Bindungen zu den Amin-Stickstoffatomen entsprechend des geringeren Bindungsgrades länger sind (M-N2: M = Al: 1.96 Å, Ga: 2.01 Å). Anhand Abbildungen 53 und 59 ist ersichtlich, dass diese Bindungen kürzer sind als in literaturbekannten Verbindungen.

	A ^[252]	B ^[253]
M-N	1.770(2) Å (N_{Amid}) 1.963(2) Å (N_{Amin})	1.866(2) Å (N_{Amid}) 2.029(2) Å (N_{Amin})
M-Cl	2.125(1)/2.139(1) Å	2.195(1)/2.201(1) Å

Abbildung 56: Aluminium- und Gallium-Amid/Amin-Komplexe.^[252,253]

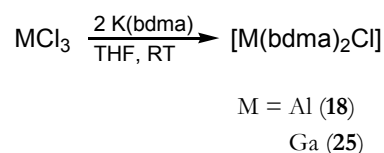
Das kann damit erklärt werden, dass in dem bdma-Liganden die anionische Ladung über das NCN-Gerüst delokalisiert ist, was dazu führt, dass weniger Elektronendichte für die M-

N-Bindung zur Verfügung steht. Das erklärt auch, dass die σ -Donor-Bindungen der Dimethylaminogruppe zum Komplexzentrum in den Komplexen **16** und **24** kürzer sind, da die Elektrophilie der Kationen durch die schwächere Amid-Bindung weniger stark kompensiert wird.

Im Festkörper können keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen ausgemacht werden.

4.1.8 Beschreibung der Verbindungen [Al(bdma)₂Cl] (**18**) und [Ga(bdma)₂Cl] (**25**)

Die beiden Verbindungen [M(bdma)₂Cl] (M = Al (**18**), Ga (**25**)) wurden durch die Umsetzung von [M(bdma)Cl₂] mit einem Äquivalent K(bdma) in THF oder direkt aus den Elementhalogeniden MCl₃ mit zwei Äquivalenten K(bdma) in THF erhalten.



Schema 61: Synthese von [M(bdma)₂Cl] (M = Al (**18**), Ga (**25**)).

Die Komplexe sind bei Raumtemperatur blassgelbe, wachsartige Feststoffe. Bisher ist die Synthese der reinen Verbindungen nicht gelungen: In ¹H-NMR-Spektren beider Verbindungen können Verunreinigungen durch die Dichlorokomplexe [M(bdma)Cl₂] (M = Al, Ga) ausgemacht werden, die sich weder durch Umkristallisation aus Hexan noch durch Sublimation im Feinvakuum entfernen ließen. Dementsprechend sind die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteile der Elementaranalysen für die Komplexe [M(bdma)₂Cl] (M = Al, Ga) geringfügig zu niedrig. Es ist jedoch gelungen, **18** und **25** durch HR-EI-Massenspektrometrie zweifelsfrei zu identifizieren und von beiden Verbindungen eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen. Die dafür geeigneten Kristalle wurden durch Kristallisation aus einer heißgesättigten Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten (siehe Abbildung 57 und 58).

Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C12/c1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Festkörper liegen sie kolumnar als entlang der Bindungsachse M-Cl gestapelte Moleküle vor.

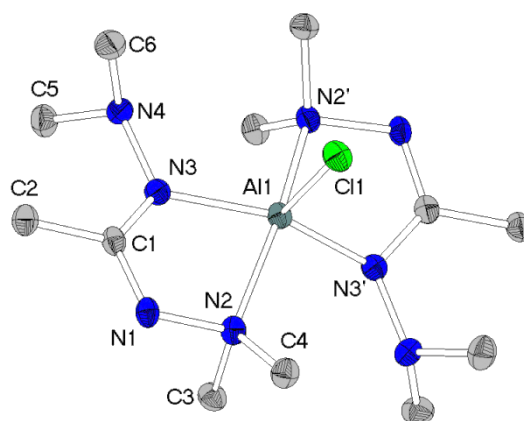


Abbildung 57: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ (**18**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-Cl1: 2.191(1) Å, Al1-N2: 2.087(2) Å, Al1-N3: 1.902(2) Å, C1-N1: 1.298(3) Å, C1-N3: 1.373(2) Å, N1-N2: 1.483(2) Å, N3-N4: 1.438(2) Å.

Die einzelnen Moleküle von **18** und **25** weisen eine C_2 -Achse entlang der Bindung M-Cl auf und ähneln damit dem Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**). Ein weiterer Vergleichspunkt zum genannten Nickelkomplex ist die Orientierung der exozyklischen Dimethylaminogruppe. Beide Methylgruppen weisen zur zentralen Methylgruppe des Liganden, während das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoffatoms auf die koordinierende Dimethylaminogruppe der anderen im Komplex enthaltenen Ligandeneinheit gerichtet ist. Diese Anordnung ist sterisch günstiger, allerdings ist anhand der Winkelsummen um N4 (344.6° (Al), 344.2° (Ga)) zu erkennen, dass das System auch in dieser Konformation einem erheblich sterischen Druck unterliegt.

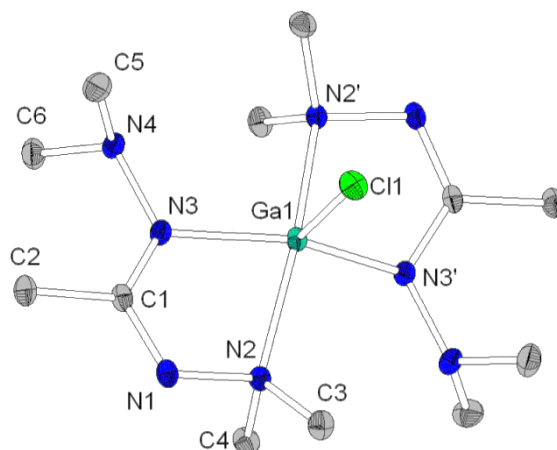


Abbildung 58: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ (**25**). Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-Cl1: 2.238(2) Å, Ga1-N2: 2.156(2) Å, Ga1-N3: 1.944(2) Å, C1-N1: 1.302(3) Å, C1-N3: 1.366(3) Å, N1-N2: 1.468(3) Å, N3-N4: 1.431(3) Å.

Die Komplexe sind verzerrt quadratisch pyramidal von einem Chlor- und vier Stickstoffatomen umgeben, wobei das Chloratom die apikale und die Stickstoffatome die basalen Positionen einnehmen (Winkel: Cl1-M1-N: M1 = Al: $99\text{--}106^\circ$, Ga: $99\text{--}107^\circ$; N-M1-N': M1 = Al: $148\text{--}162^\circ$, Ga: $146\text{--}162^\circ$). Die Bindungslängen liegen im Rahmen der üblichen Bindungslängen (vergleiche Abbildung 59).

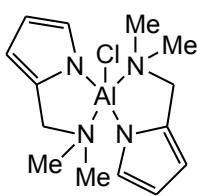
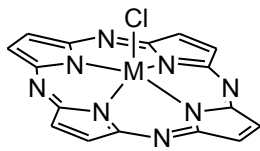
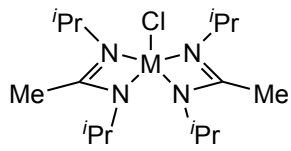
			
	A ^[232c]	B ^[255a]	C ^[255b,c]
M-N	1.896(3)-2.110(3) Å	1.961(12)-2.018(12) Å (Al) 1.979(4)-1.988(4) Å (Ga)	1.914(2)-2.041(2) Å (Al) 1.953(2)-2.129(2) Å (Ga)
M-Cl	2.1907(12) Å	2.179(6) Å (Al) 2.217(1) Å (Ga)	2.161(1) Å (Al) 2.202(2) Å (Ga)

Abbildung 59: Verschiedene Gruppe 13-Chloro-Amido-Komplexe.^[232c,255a-c]

Im Festkörper bilden **18** und **25**, wie weiter oben schon erwähnt, eindimensionale kolumnare Strukturen aus (Abbildung 60):

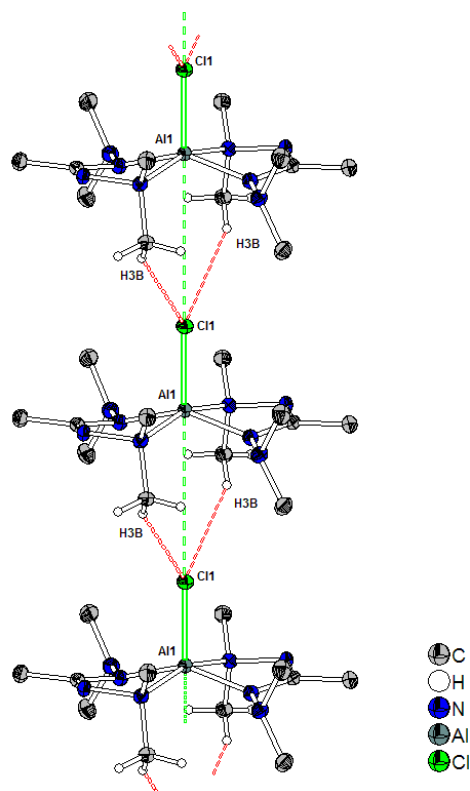
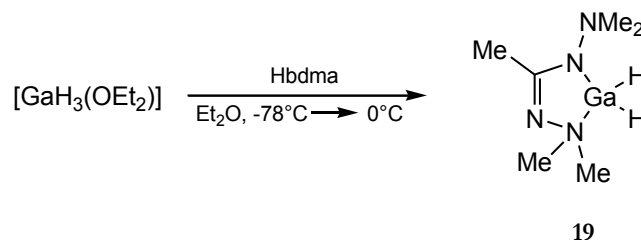


Abbildung 60: Molekülpackung von **18** im Festkörper. **25** ist analog angeordnet. Die intramolekularen M-Cl-Abstände (durchgezogene grüne Bindung) betragen 2.191(1) Å (M = Al, **18**) bzw. 2.238(1) Å (M = Ga, **25**). Die intermolekularen M-Cl-Abstände (gestrichelte grüne Linie) betragen 4.514(1) Å (M = Al, **18**) bzw. 4.462(1) Å (M = Ga, **25**). Die intermolekularen Kohlenstoff-Wasserstoff-Chlor-Brücken (gestrichelte rote Linie) betragen sowohl für **18** als auch für **25** 2.82 Å.

4.1.9 Beschreibung der Verbindung [Ga(bdma)H₂] (**19**)



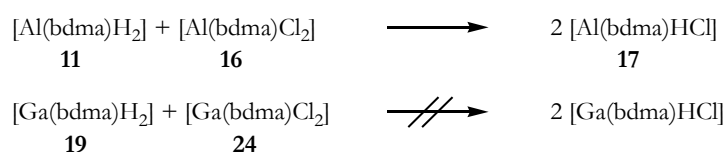
Schema 62: Darstellung von [Ga(bdma)H₂] (**19**).

[Ga(bdma)H₂] wurde zunächst analog wie [Al(bdma)H(μ-H)]₂ in stark verunreinigter Form aus LiGaH₄ und Hbdma·HCl erhalten. Die Verbindung wurde als ölige, grau gefärbte Substanz isoliert, die sich unter Zersetzung in chlorierten Lösungsmitteln löst.

In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass auch dieser Komplex in besseren Ausbeuten und sauberer durch die Reaktion von *in situ* erzeugtem Gallan [GaH₃(OEt₂)] und Hbdma erhalten wird, wobei darauf zu achten ist, dass die Reaktionstemperatur nur langsam von -78°C auf Raumtemperatur erhöht wird (siehe unten). Durch diese Reaktionsführung wird das Produkt nach Destillation als leicht bewegliche farblose Flüssigkeit erhalten, die nach analytischen Standardmethoden (¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie HR-EI-MS und Kristallstrukturanalyse) charakterisiert wurde. Eine Elementaranalyse war nicht möglich, da die Verbindung zu flüchtig ist, um die konstante Einwaage, die zur Probenvorbereitung einer CHN-Bestimmung benötigt wird, zu realisieren. Darüber hinaus werden die Proben für die Elementaranalyse in Zinn-Tiegeln abgefüllt und mit diesen vollständig verbrannt. Von Galliumhydriden ist bekannt, dass sie dazu neigen, bei Kontakt mit metallischen Oberflächen in die Elemente zu zerfallen, was in diesem Fall zu falschen CHN-Analysen führt.

Der Komplex zeigt eine ausgeprägte Bande im IR-Spektrum bei 1866 cm⁻¹, die der νGaH-Schwingung zuzuordnen ist.

In Reaktivitätsstudien hat sich herausgestellt, dass der Komplex im Gegensatz zur analogen Aluminiumverbindung nicht mit einem weiteren Äquivalent Hbdma unter Bildung von [Ga(bdma)₂H] reagiert, was durchaus vereinbar ist mit der (verglichen mit Aluminiumhydriden) geringeren Basizität der Hydrido-Liganden, darüber hinaus ist [Ga(bdma)H₂] auch unreaktiv gegenüber Chalkogeniden (S, Se). **19** reagiert nicht mit dem Dichlorokomplex [Ga(bdma)Cl₂] (**24**) zum gemischten Komplex [Ga(bdma)HCl] und unterscheidet sich damit vom Komplex **11**, der mit seinem chlorierten Analogon **16** zum gemischten Komplex **17** kommutiert werden kann.



Schema 63: Reaktivitätsvergleich von [M(bdma)Cl₂] (M = Al, Ga) mit [M(bdma)H₂] (M = Al, Ga).

In HR-EI-Massenspektren konnten Signale detektiert werden, die der Verbindung $[\text{Ga}(\text{bdma})(\text{H})\text{Cl}]$ zuordenbar sind, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die bei der Synthese von $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ auftretende Verunreinigung GaH_2Cl mit Hbdma zu $[\text{Ga}(\text{bdma})(\text{H})\text{Cl}]$ reagiert.⁵⁴

$[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ ist im Gegensatz zu anderen Galliumhydriden bei Raumtemperatur in Glasgefäßen langzeitstabil und zeigt keine Neigung, sich zu elementarem Gallium zu zersetzen.

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur eine leicht viskose Flüssigkeit, die sich unter vermindertem Druck unzersetzt bei 50°C destillieren lässt.

Einkristalle von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ wurden aus einer konzentrierten Hexan-Lösung bei -84°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle:

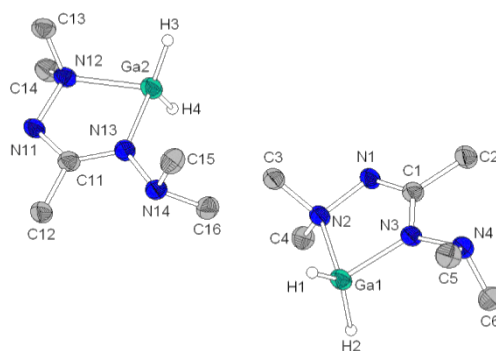


Abbildung 61: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (**19**). Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-N2: 2.051(3) Å, Ga1-N3: 1.934(4) Å, Ga1-H1: 1.43(3) Å, Ga1-H2: 1.45(3) Å, Ga2-H3: 1.44(3) Å, Ga2-H4: 1.43(3) Å, Ga2-N12: 2.043(3) Å, Ga2-N13: 1.937(3) Å, C1-N1: 1.308(5) Å, C1-N3: 1.345(5) Å, C11-N11: 1.311(5) Å, C11-N13: 1.339(5) Å, N1-N2: 1.487(5) Å, N3-N4: 1.428(4) Å, N11-N12: 1.484(4) Å, N13-N14: 1.440(4) Å.

Die intramolekularen Abstände der beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, sodass für die weitere Diskussion der Mittelwert der entsprechenden Bindungen herangezogen wird.

	Molekül 1	Molekül 2
Ga-NMe ₂	2.051(3) Å	2.043(3) Å
Ga-NNMe ₂	1.934(4) Å	1.937(3) Å
Ga-H	1.43(3)/1.45(3) Å	1.43(3)/1.44(3) Å
N-N _{endo}	1.487(5) Å	1.484(4) Å
N-N _{exo}	1.428(4) Å	1.440(4) Å

Tabelle 5: Vergleich der Bindungslängen der beiden unabhängigen Moleküle von **19**.

⁵⁴ $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ wird ausgehend von GaCl_3 und überschüssigem LiH *in situ* erzeugt, gemischte Gallium-Hydrido-Chloro-Spezies können durch eine unvollständige Hydridolyse des GaCl_3 entstehen.

Das Galliumatom ist in diesem Komplex verzerrt tetraedrisch von zwei Wasserstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben (H-Ga-H : 130° , H-Ga-N : $106\text{--}112^\circ$, N-Ga-N : 81.6°). Die Bindungslängen Ga-N liegen mit $1.93/1.94 \text{ \AA}$ für die amidische Bindung (Ga1-N3 bzw. Ga2-N13) und $2.04/2.05 \text{ \AA}$ für die Donorbindung (Ga1-N2 bzw. Ga2-N12) im Bereich der üblichen Abstände (siehe Abbildung 62).

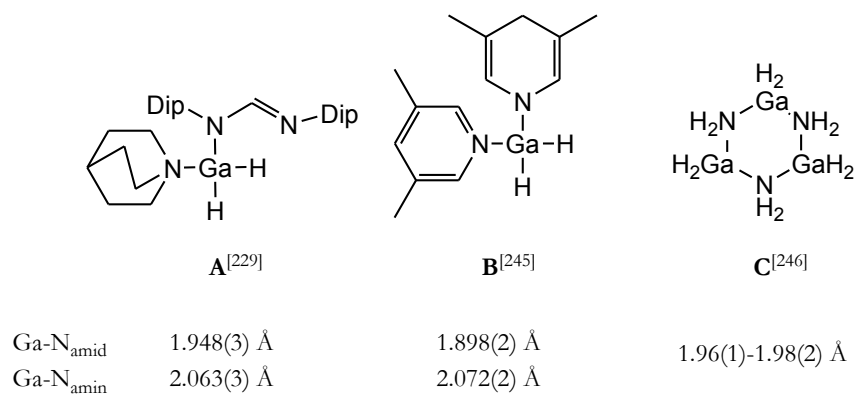


Abbildung 62: Verschiedene Gallium-Dihydrido-Amido-Komplexe.^[229, 245, 246]

Im Festkörper sind keine nennenswerten intermolekularen Kontakte auszumachen.

Beschreibung der Verbindung $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}]\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}$

Dieser Komplex wurde aus den ersten Ansätzen, die auf die Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ zielten, in geringen Ausbeuten kristallin isoliert. Es wurde die Syntheseroute über LiGaH_4 und $\text{Hbdma}\cdot\text{HCl}$ gewählt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das bei der Reaktion im Überschuss eingesetzte Lithiumhydrid⁵⁵ als Verunreinigung zur Bildung dieser Verbindung geführt hat. Das kann dadurch veranschaulicht werden, dass durch die (gedachte) Eliminierung von einem Äquivalent Lithiumhydrid LiH aus $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}]\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}$ genau zwei Äquivalente $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ entstehen. Die Verbindung ist temperaturlabil, was daran zu erkennen ist, dass die Lagerung bei Raumtemperatur zu einer Graufärbung führt.

⁵⁵ LiGaH_4 wird ausgehend von GaCl_3 und überschüssigem LiH *in situ* erzeugt, gemischte Gallium-Hydrido-Chloro-Spezies können durch eine unvollständige Hydridolyse des GaCl_3 entstehen.

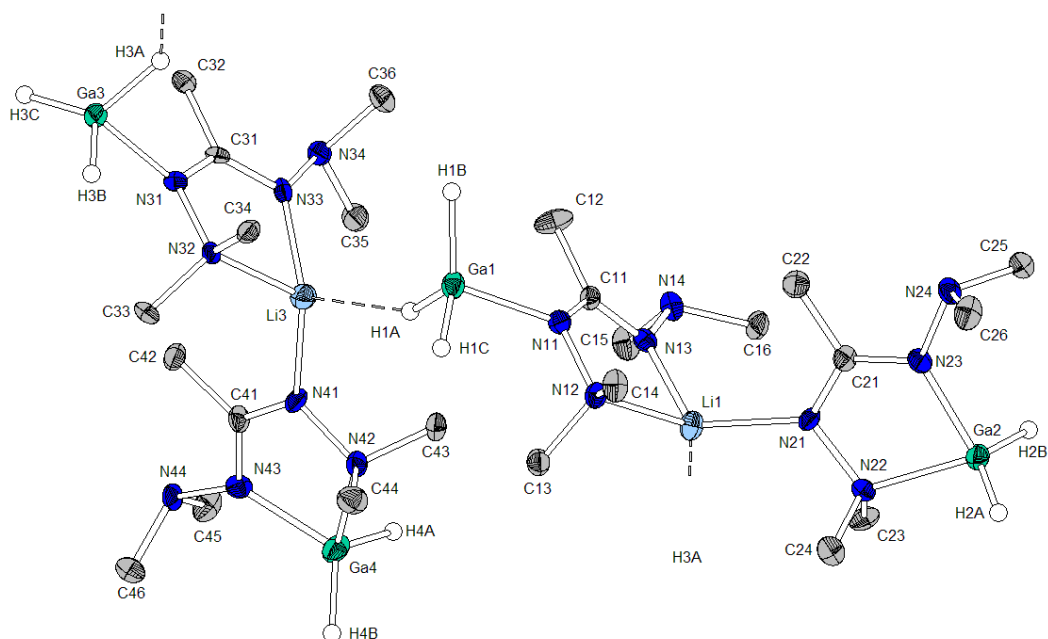


Abbildung 63: Molekülstruktur von $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}]\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}$. Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-N11: 1.995(6) Å, Ga1-H1A: 1.46 Å, Ga1-H1B: 1.56 Å, Ga1-H1C: 1.39 Å, Ga2-N22: 2.061(6) Å, Ga2-N23: 1.945(6) Å, Ga2-H2A: 1.39 Å, Ga2-H2B: 1.52 Å, Ga3-N31: 2.002(6) Å, Ga3-H3A: 1.44 Å, Ga3-H3B: 1.42 Å, Ga3-H3C: 1.48 Å, Ga4-N42: 2.059(6) Å, Ga4-N43: 1.932(6) Å, Ga4-H4A: 1.49 Å, Ga4-H4B: 1.48 Å, Li1-N12: 2.066(14) Å, Li1-N13: 1.956(13) Å, Li1-N21: 2.060(14) Å, Li1-H3A: 2.39 Å, Li3-N32: 2.099(15) Å, Li3-N33: 1.991(14) Å, Li3-N41: 2.045(14) Å, Li3-H1A: 2.25 Å, C11-N11: 1.362(9) Å, C11-N13: 1.308(10) Å, N11-N12: 1.464(8) Å, N13-N14: 1.466(8) Å, C21-N21: 1.322(8) Å, C21-N23: 1.322(8) Å, N21-N22: 1.489(8) Å, N23-N24: 1.453(7) Å, C31-N31: 1.353(9) Å, C31-N33: 1.304(10) Å, N31-N32: 1.467(8) Å, N33-N34: 1.457(8) Å, C41-N41: 1.327(8) Å, C41-N43: 1.334(8) Å, N41-N42: 1.472(8) Å, N43-N44: 1.435(8) Å.

Die Verbindung kristallisiert aus etherischer Lösung bei 4°C monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Substanz besteht im Festkörper aus eindimensionalen Strängen der Formeleinheiten $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}]\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}_2$, die über inverse Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Atomen Li1-Ga3 und Li3-Ga1 zusammengehalten werden.

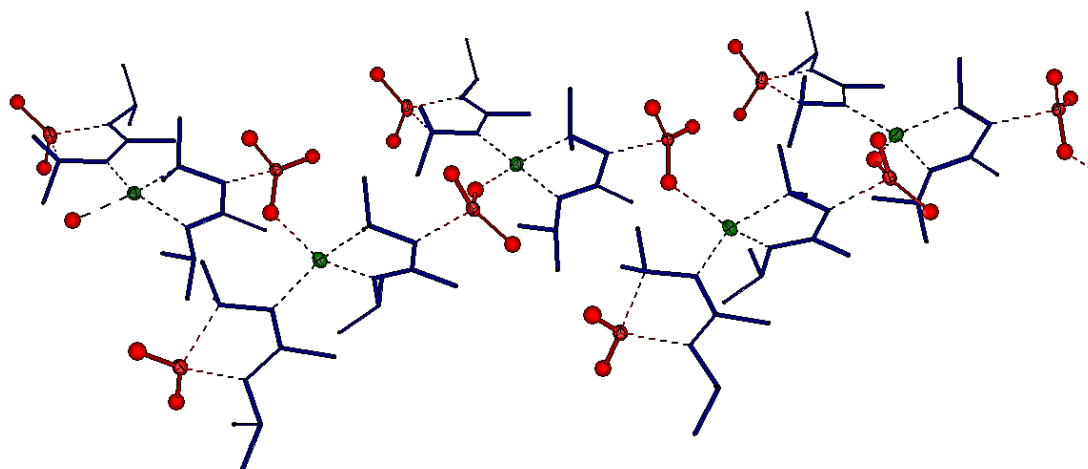


Abbildung 64: Eindimensionale Stränge von $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}]\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}$. Gallium-Hydrid-Untereinheiten sind in rot, Lithiumatome in grün und die anionischen Ligandfragmente bdma in blau gehalten.

In einer Formeleinheit $[\text{Li}\{\text{GaH}_3(\text{bdma})\}\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}]$ sind drei verschiedenartig koordinierte Kationensorten enthalten:

Die **Lithiumatome** sind verzerrt tetraedrisch von einem Wasserstoff- und drei Stickstoffatomen koordiniert. Die Bindungslängen liegen in dem für Lithium-Stickstoff-Abstände üblichen Bereich (Li1-N12 : 2.07 Å, Li3-N32 : 2.10 Å; Li1-N13 : 1.96 Å, Li3-N33 : 1.99 Å; Li1-N21 : 2.06 Å, Li3-N41 : 2.04 Å). Der Abstand Lithium-Wasserstoff (Li1-H3A : 2.39 Å, Li3-H1A : 2.25 Å) deutet auf eine schwache σ -Donor-Bindung der Galliumhydrid-Einheiten hin. Die bisher veröffentlichten Wasserstoff-Lithium-Abstände liegen im Bereich von 1.94 Å bis 2.16 Å, wobei diese Angaben mit Vorsicht zu betrachten sind, da die Wasserstoff-Lagen nur vergleichsweise ungenau bestimmt werden können.

Die Galliumatome, die dem **Gallan** $\text{GaH}_3\text{-N}$ zuzuordnen sind (Ga1 und Ga3), sind tetraedrisch von einem Stickstoff- und drei Wasserstoffatomen umgeben. Die Abstände zwischen Gallium und Stickstoff betragen jeweils 2.00 Å (Ga1-N11 und Ga3-N31). Die Galliumatome, die den Fragmenten GaH_2N_2 zuzuordnen sind (Ga2 und Ga4), sind verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Wasserstoffatomen umgeben. Die Abstände der Galliumatome zu den Amin-Stickstoffatomen (Ga2-N22 , Ga4-N42) betragen 2.06 Å, die zu den Amid-Stickstoffatomen liegen bei 1.93 bzw. 1.94 Å (Ga2-N23 bzw. Ga4-N43). Damit liegen alle Bindungslängen in den für die beschriebenen Gallium-Stickstoff-Komplexe ermittelten Bereichen (siehe Abbildung 65 und 66).

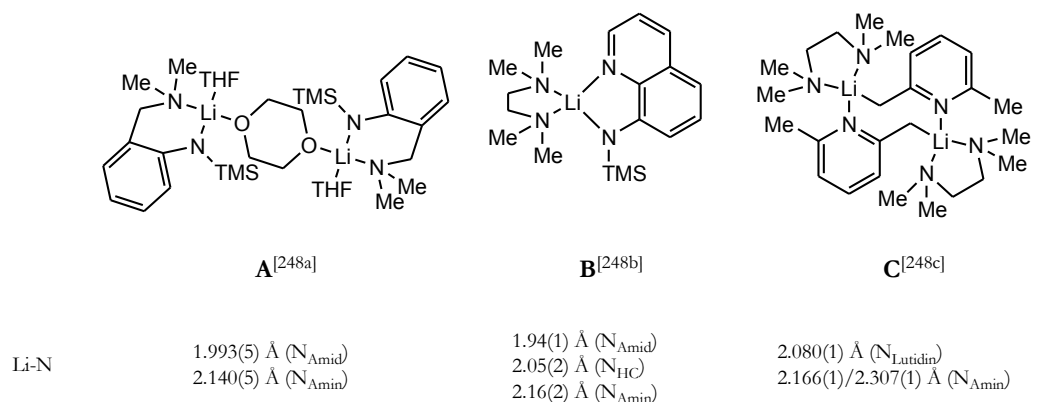


Abbildung 65: Verschiedene Lithium-Amido-Komplexe.^[248] N_{HC} bezeichnet das aromatische Stickstoffatom des substituierten Aminoquinolin-Liganden **B**.

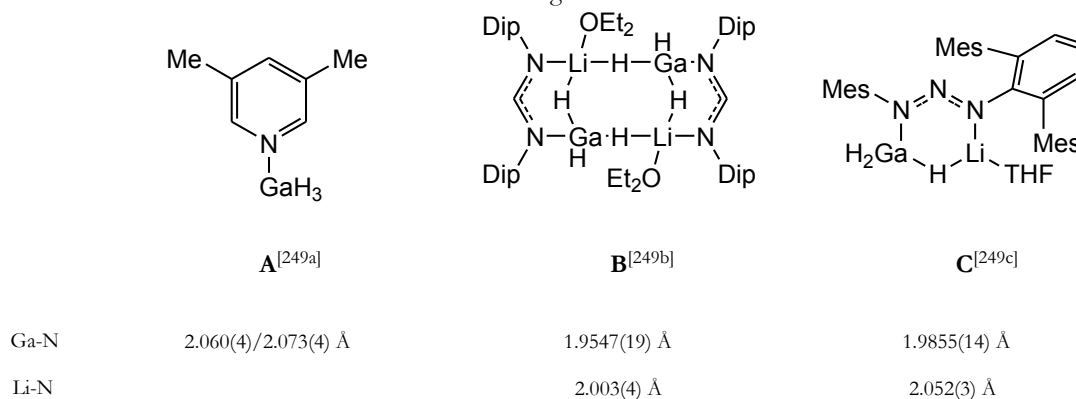
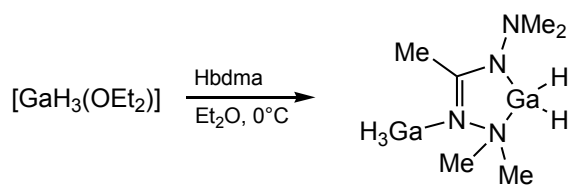


Abbildung 66: Verschiedene Lithium-Amidiniat- und Gallium-Hydrid-Komplexe.^[249a-c] Mes = Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl), Dip = 2,6-Diisopropylphenyl).

4.1.10 Beschreibung der Verbindung $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**20**)

Die Verbindung wurde durch eine 1:1-Umsetzung von GaH_3 mit Hbdma in Diethylether bei 0°C in mäßigen Ausbeuten erhalten, wobei die Gallan-Lösung tropfenweise zu dem Hbdma/Diethylether-Gemisch gegeben wurde.



20

Schema 64: Darstellung von $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**20**).

Der Komplex wurde durch ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert: Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei 5.09 bzw. 5.58 ppm mit einem Integralverhältnis von 3:2 zu erkennen, was den beiden verschiedenen, in Schema 64 dargestellten Gallium-Hydrid-Einheiten zuzuordnen ist. Im IR-Spektrum kann eine Bande bei 1904 cm^{-1} ausgemacht werden, die einen deutlichen Hinweis auf die νGaH -Schwingung gibt.

Die Elementaranalyse stimmt in groben Zügen mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{Ga}_2\text{N}_4$ überein (siehe Tabelle 6):

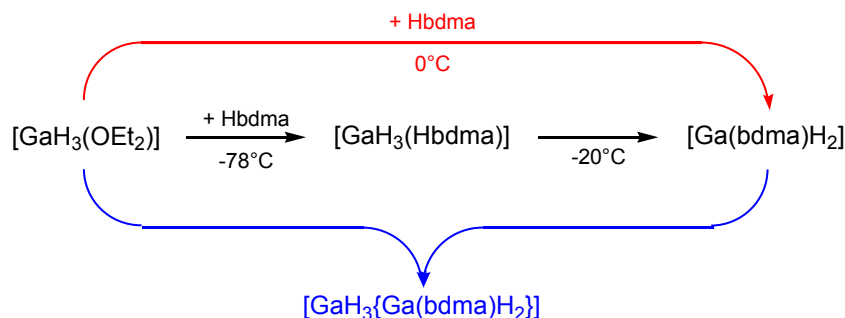
	Massenprozent		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
Messwerte der Verbrennungsanalyse	23.48	6.14	18.19
$[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (19)	33.53 (-10.05)	7.97 (-1.83)	26.07 (-7.88)
$[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (20)	25.05 (-1.57)	7.01 (-0.87)	19.47 (-1.28)
$[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (24)	25.39 (-1.91)	5.33 (+0.81)	19.74 (-1.55)
$[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}(\text{Cl})]$	28.90 (-5.42)	6.47 (-0.33)	22.47 (-4.28)

Tabelle 6: Vergleich der Messwerte der Verbrennungsanalyse mit den Sollwerten verschiedener Gallium-bdma-Komplexe (grau schattiert). Die Zahlen in den Klammern geben die Differenz zwischen dem Messwert und dem entsprechenden Sollwert an.

Wie aus Tabelle 6 entnommen werden kann, sind die Messwerte der Verbrennungsanalyse am besten mit den Komplexen **20** und **24** kompatibel. Das Vorliegen des Komplexes $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**24**) kann jedoch aufgrund der spektroskopischen Befunde (^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie) ausgeschlossen werden.

HR-EI-massenspektrometrische Messungen zeigen, dass der Komplex GaH_3 eliminiert, sodass nur der bekannte Komplex $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ detektiert werden kann. In diesen EI-Massenspektren wurden auch Signale für den Komplex $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}(\text{Cl})]$ gefunden, was auf eine Verunreinigung des Eduktes $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ durch $[\text{GaH}_2\text{Cl}(\text{OEt}_2)]$ hinweist.

Die unterschiedlichen Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur lassen sich folgendermassen erklären (Schema 65):



Schema 65: Bildung von **20**.

Wird die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt, bildet sich wahrscheinlich erst das Addukt $[\text{GaH}_3(\text{Hbdma})]$, welches beim langsamen Erwärmen unter Wasserstoffeliminierung zum zyklischen $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ reagiert (schwarze Reaktionspfeile in Schema 65). Wird die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt, findet diese Eliminierung augenblicklich statt (rote Reaktionspfeile in Schema 65). Aufgrund der lokalisierten Ladung ist die Nucleophilie von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ höher als die des Neutralliganden Hbdma (siehe Abbildung 67), sodass jedes gebildete $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ direkt mit Gallan-Etherat $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ zum stabilen LEWIS-Säure-Base-Addukt reagiert (blaue Reaktionspfeile in Schema 65).

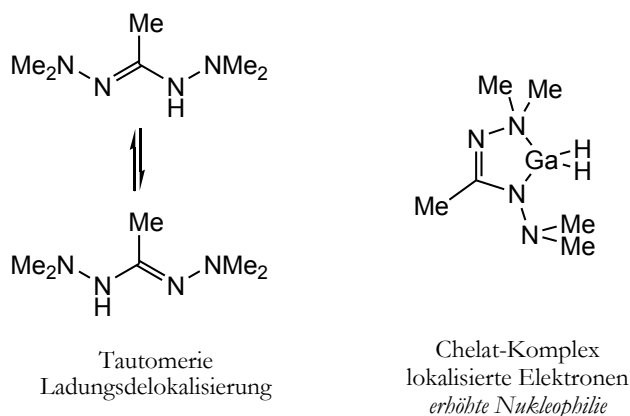
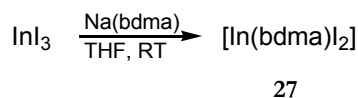


Abbildung 67: Vergleich der Ladungsverhältnisse in Hbdma und $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$

20 ist in Anwesenheit von Hbdma in Diethylether bei Raumtemperatur stabil. Damit zeigt es deutliche Parallelen zu dem Bor-Komplex $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**): Dieser reagiert ebenfalls in Lösung (THF) nicht mit Hbdma zu **9**.

4.1.11 Beschreibung der Verbindung [In(bdma)I₂] (27)

[In(bdma)I₂] wurde durch die Reaktion von Na(bdma) mit InI₃ in THF und anschließender Sublimation als gelber kristalliner Feststoff erhalten.



Schema 66: Darstellung von [In(bdma)I₂] (27).

[In(bdma)I₂] wurde mittels ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie HR-EI-Massenspektrometrie und Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Im Gegensatz zu den Chloro-Liganden der analogen Verbindungen **16** und **24** ließen sich die Iodid-Liganden bisher nicht erfolgreich substituieren: Reaktionen von [In(bdma)I₂] mit zwei Äquivalenten LiNMe₂ in Diethylether führen zur Isolation des etherlöslichen Li(bdma), Umsetzungen mit zwei Äquivalenten KBH₄ in THF liefern ein Gemisch aus KI und InI (nachgewiesen durch RPD).

Für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle der Verbindung wurden durch Sublimation im Feinvakuum bei 60°C erhalten. [In(bdma)I₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*12₁/*c*1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

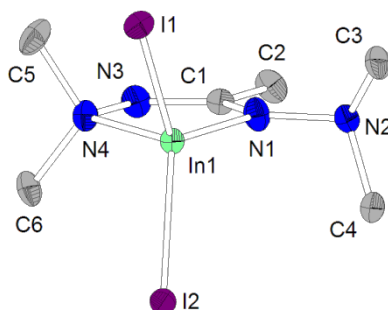


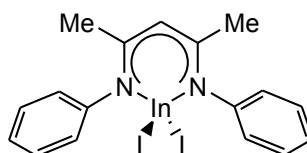
Abbildung 68: Molekülstruktur von [In(bdma)I₂] (27). Ausgewählte Bindungslängen: In1-I1: 2.674(1) Å, In1-I2: 2.676(1) Å, In1-N1: 2.079(5) Å, In1-N4: 2.253(5) Å, C1-N1: 1.330(7) Å, C1-N3: 1.347(7) Å, N1-N2: 1.415(7) Å, N3-N4: 1.440(7) Å.

[In(bdma)I₂] ist stark verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Iodatomen umgeben. Die Bindungslängen zwischen dem Indiumatom und dem Amid-Stickstoffatom beträgt 2.08 Å (In1-N1), der Abstand In1-N4 liegt bei 2.25 Å. Die Indium-Iod-Bindungslängen (In1-I1 bzw. In1-I2) betragen 2.67 und 2.68 Å. Die verzerrte tetraedrische Koordination wird deutlich anhand der Bindungswinkel um das Indiumatom herum. Die Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Indiumatom (N1-In1-N4) beträgt nur 77.1°, der Winkel zwischen den beiden Iodid-Liganden und dem Indiumatom (I1-In1-I2) beträgt 112.8°, während die Winkel zwischen den Stickstoff- und den Iod-Atomen 108.1° und 113.5° für die Amin-Einheit (I-In1-N4) bzw. 118.5° und 120.6° für die Amid-Einheit betragen (I-In1-N1). Interessanterweise sind

die Iod-Atome von der exozyklischen Dimethylaminoeinheit weggekippt, sodass die durch I1-In1-I2 führende Ebene nicht auf der Winkelhalbierenden zwischen N1-In1-N4 liegt (Winkel zwischen der Ebene I1/In1/I2 und der Bindung In1-N1: 26.9° , zu der Bindung In1-N4: 50.0°). Dies kann nicht auf die sterische Wechselwirkung zwischen den Iod-Liganden und den Methylgruppen der Dimethylhydrazinbaueinheiten zurückgeführt werden, da der Abstand zwischen den Iodatomen und den Methylgruppen der exozyklischen Dimethylaminogruppe größer ist als der Abstand zwischen den Iodatomen und der koordinierten Dimethylaminogruppe, auf die die Iod-Atome zurücken (*I1-C3*: 4.46 \AA , *I1-C5*: 4.19 \AA , *I2-C4*: 3.84 \AA , *I2-C6*: 4.06 \AA). Stattdessen kann man eine Verzerrung zu einer trigonalen Pyramide hin postulieren, wie es schon bei den Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**78**), Co (**79**), Zn (**82**)) festgestellt werden konnte. Durch den vergleichsweise kurzen Abstand In1-N1 ordnen sich die Liganden, die die stärkste Bindung zum Indiumatom aufweisen (N1, I1, I2), so an, dass sie möglichst weit weg voneinander zu liegen kommen (*I1-N1*: 4.14 \AA , *I1-N4*: 4.00 \AA ; *I2-N1*: 4.10 \AA , *I2-N4*: 4.13 \AA ; *I1-I2*: 4.46 \AA).

Beim direkten Vergleich mit der Verbindung $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ zeigt sich, dass diese ebenfalls eine Verzerrung in Richtung der trigonalen Pyramide hin aufweist. Die Verzerrung ist allerdings nicht so stark ausgeprägt, da die Abstände zwischen dem Indium und den Stickstoffatomen deutlich größer sind, was mit einem geringeren sterischen Druck auf die Methylgruppen am Indium einhergeht.

Die Bindungslängen des Komplex **27** liegen im Rahmen der bekannten Bindungslängen (vergleiche Abbildungen 53 und 69), für die Erklärung der kurzen Indium-Stickstoff-Bindungen in **27** (und **26**) siehe die Diskussion bei **26**.



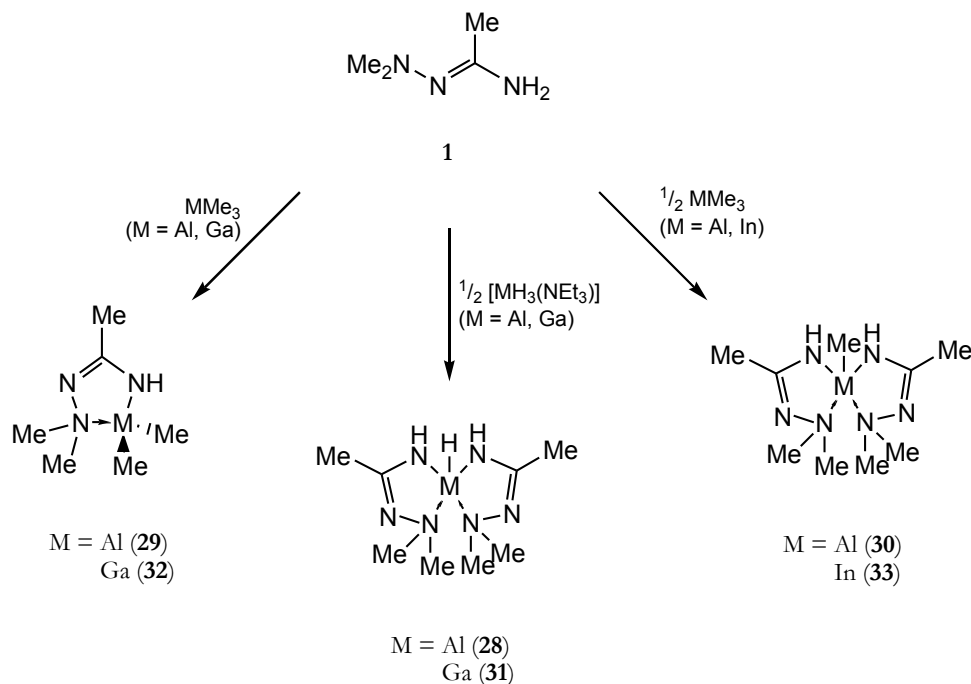
In-N	2.113(2)/2.119(2) Å
In-I	2.6723(3)/2.6861(3) Å

Abbildung 69: Indium-Diodo-Komplex.^[254]

In der Kristallpackung von **27** können keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen ausgemacht werden.

4.2 Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden *N*-Dimethylaminoacetamidinat (Hmdma)

Mit dem Liganden H₂mdma (**1**) konnten neue Komplexe ausgehend von den Trimethylverbindungen AlMe₃, GaMe₃ und InMe₃ sowie von den Hydrido-Amin-Komplexen [AlH₃(NEt₃)] und [GaH₃(NEt₃)] synthetisiert werden (siehe Schema 67).



Schema 67: Übersicht über die dargestellten Hmdma-Komplexe. Für die Komplexe **28** und **31** konnten erfolgreich Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, die Komplexe **29**, **30**, **32** und **33** wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Alle Komplexe (**28-33**) sind in etherischen und aromatischen Lösungsmitteln löslich und sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe. Die Komplexe **29**, **30**, **32** und **33** wurden bisher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert, da sie nicht in reiner Form isoliert werden konnten, für **29** und **32** konnten darüber hinaus hochaufgelöste EI-Massenspektren erhalten werden. Dass die Methylkomplexe nicht analysenrein isoliert werden konnten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Nebenreaktionen wie z. B. Oligomerisierungen oder Dismutationen zurückzuführen: Zumindest für die Komplexe **29** und **32** konnte beobachtet werden, dass nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur in einer Inert-Gas-Glovebox der Neutralligand H₂mdma aus den Komplexen heraussublimiert und farblose, unlösliche Feststoffe zurücklässt. Diese Neigung zu Folgereaktionen liegt an der NH-Funktionalität, die sich weiter deprotonieren lässt: 1999 berichteten GIBSON *et al.* von der Synthese des tetrameren Komplexes [AlMe₂{Al(mdma)Me₂}]₄ (siehe Schema 21), der den Liganden H₂mdma in doppelt deprotonierter Form enthält. Bisher konnte jedoch die genaue Zusammensetzung der zurückbleibenden Feststoffe nicht genau bestimmt werden. Trotz der Unzugänglichkeit größerer Mengen der reinen Komplexe ist es gelungen, zwei verschiedene Modifikationen des Komplexes [Al(Hmdma)₂Me] (**30**) durch eine Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

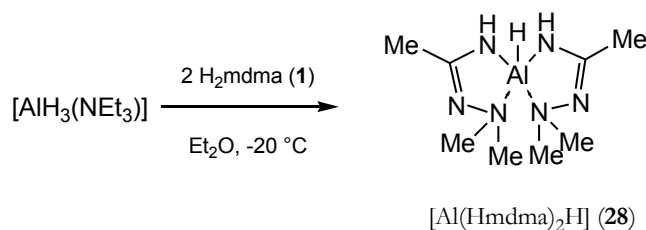
Aus 2:1 Umsetzungen des Liganden H₂mdma (**1**) mit den Amin-Addukten des Alans bzw Gallans [MH₃(NR₃)] (M = Al, Ga; R = Me oder Et) konnten die Komplexe **28** und **31** isoliert werden, die durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse (**28**) bzw. HR-EI-MS (**31**) und jeweils durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

Für die Synthese von **28** und **31** wurden die Amin-Komplexe [MH₃(NR₃)] (M = Al, Ga; R = Me oder Et) verwendet, da diese eine höhere thermische Stabilität in Lösung aufweisen als die reinen etherischen Lösungen von AlH₃ bzw. GaH₃: Die Amin-Komplexe können ohne weiteres für eine gewisse Zeit bei Raumtemperatur in Lösung gehandhabt werden, während eine etherische Lösung von GaH₃ schon bei Temperaturen oberhalb von 0 °C eine merkliche Graufärbung aufweist aufgrund von Zersetzungsreaktionen (Zerfall des Gallans zu Gallium und Wasserstoff). Alan AlH₃ ist zwar thermisch robuster, neigt aber bei Temperaturen oberhalb von 0 °C dazu, aus etherischer Lösung als farbloser unlöslicher Feststoff auszufallen.

In den Synthesen mit Alan- oder Gallan-Amin-Addukten wurden sowohl die Triethylamin- als auch die Trimethylamin-Komplexe verwendet: Diese beiden Derivate unterscheiden sich nicht merklich in der Reaktivität. Im Folgenden werden die drei Komplexe [M(Hmdma)₂H] (M = Al (**28**), Ga (**31**)) und [Al(Hmdma)₂Me] (**30**) näher beschrieben.

4.2.1 Beschreibung der Verbindung [Al(Hmdma)₂H] (**28**)

Die Verbindung [Al(Hmdma)₂H] wurde aus *in situ* erzeugtem [AlH₃(NEt₃)]⁵⁶ und zwei Äquivalenten H₂mdma in Diethylether erhalten. Die Reaktion verläuft vermutlich über ein anfänglich gebildetes Intermediat [AlH₃(H₂mdma)], welches bei -78 °C stabil ist und beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur ab ca. -20 °C Wasserstoff eliminiert. **28** ist ein bei Raumtemperatur als Reinsubstanz lagerbarer⁵⁷ Feststoff.



Schema 68: Darstellung von [Al(Hmdma)₂H] (**28**).

Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 1773 cm⁻¹ gibt einen deutliche Hinweis auf eine Aluminium-Wasserstoff-Bindung, das ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ zeigt bei Raumtemperatur vier verschiedene Signale im Intensitätsverhältnis von 2 : 6 : 6 : 6.

⁵⁶ Diese Verbindung lässt sich bequem durch die Reaktion von LiAlH₄ mit einem Äquivalent Triethylaminhydrochlorid in Diethylether darstellen.

⁵⁷ Eine in einer Inertgas-Glovebox gelagerte Probe zeigte nach mehrwöchiger Lagerung keine visuelle oder per ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbare Veränderung.

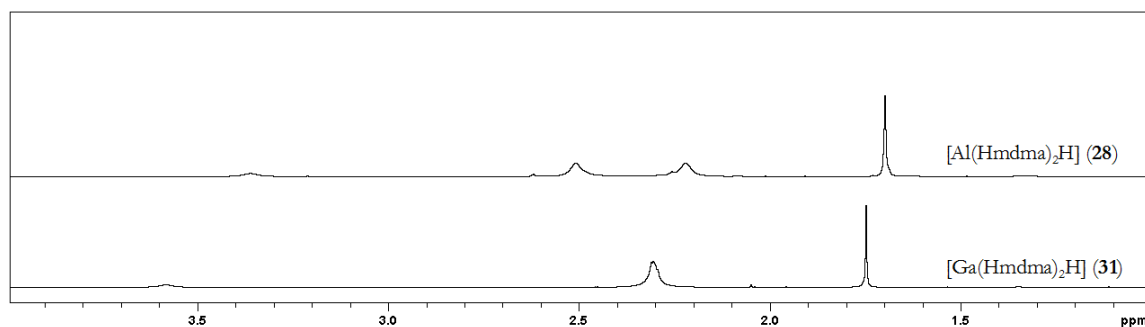


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum der Komplexe **28** und **31** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K). Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome wird bei **28** nicht und bei **31** nur stark verbreitert bei 4.97 ppm (im Spektrum nicht gezeigt) beobachtet.

Das deutet entweder auf das Vorliegen einer trigonalen Bipyramide mit der Aluminium-Hydrid-Bindung auf der C_2 -Achse hin, oder auf das Vorliegen einer quadratischen Pyramide, bei der die apikale Position durch das Wasserstoffatom besetzt wird und die NH - bzw. NMe_2 -Einheiten in den basalen Positionen liegen. Da in diesem Fall jeweils eine der beiden Methylgruppen einer Dimethylaminoeinheit oberhalb bzw. unterhalb der durch die vier Stickstoffatome aufgespannten Ebene liegt, führt auch diese Konformation zu einer Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum, die mit dem oben genannten Intensitätsverhältnis vereinbar ist. Da die Signale der NMe_2 -Gruppen vergleichsweise breit sind, kann davon ausgegangen werden, dass bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen den energetisch ähnlichen trigonal-bipyramidalen und quadratisch-pyramidalen Konformationen vorliegt. Das Signal für die Al-H -Einheit kann im ^1H -NMR-Spektrum *nicht* beobachtet werden, was aus der starken Signalverbreiterung durch die Kopplung mit dem ^{27}Al -Kern resultiert ($S = 5/2$). EI-Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten keinen Moleküllenpeak: Stattdessen wird bei 101 m/z das Signal mit der stärksten Intensität detektiert, was dem freien Liganden H_2mdma zugeordnet werden kann. Somit ist die Verbindung vermutlich unter EI-Bedingungen nicht stabil und fragmentiert unter anderem zu H_2mdma . Eine andere Möglichkeit ist das Vorliegen von noch freiem Liganden, welches durch eine unvollständige Umsetzung erklärt werden könnte. Jedoch blieben Versuche, das vermeintliche Gemisch aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren, um mit der gereinigten Probe Moleküllenpeaks im EI-MS zu beobachten, erfolglos. Anhand der Elementaranalyse kann jedoch auf die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{AlN}_6$ geschlossen werden. Die mittels Kristallstrukturanalyse ermittelte Molekülgeometrie im Festkörper ist in Abbildung 71 gezeigt:

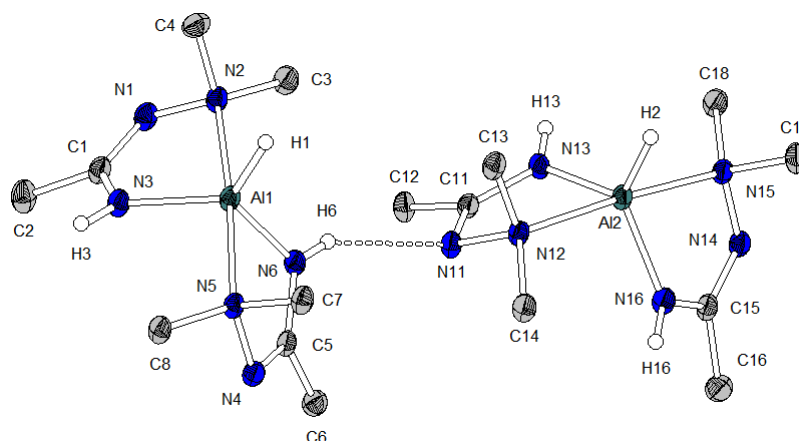


Abbildung 71: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (**28**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-N2: 2.105(2) Å, Al1-N3: 1.869(2) Å, Al1-N5: 2.099(2) Å, Al1-N6: 1.865(2) Å, Al1-H1: 1.55(2) Å, Al2-N12: 2.097(2) Å, Al2-N13: 1.874(2) Å, Al2-N15: 2.104(2) Å, Al2-N16: 1.871(2) Å, Al2-H2: 1.56(2) Å, C1-N1: 1.310(2) Å, C1-N3: 1.342(2) Å, C5-N4: 1.312(2) Å, C5-N6: 1.348(2) Å, C11-N11: 1.309(2) Å, C11-N13: 1.353(2) Å, C15-N14: 1.312(2) Å, C15-N16: 1.356(2) Å, N1-N2: 1.4815(21) Å, N3-H3: 0.88 Å, N4-N5: 1.4838(24) Å, N6-H6: 0.88 Å, N11-N12: 1.478(2) Å, N11-H6: 2.36 Å, N13-H13: 0.88 Å, N14-N15: 1.477(2) Å, N16-H16: 0.88 Å.

Einkristalle der Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ wurden aus Diethylether durch Lagerung bei tiefen Temperatur (-23 °C) erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Kristallstruktur sind zwei unabhängige Moleküle vorhanden, deren Bindungslängen sich nicht signifikant unterscheiden (siehe Tabelle 7). Beide Moleküle sind über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden (N6-H6-N11).

	Molekül 1	Molekül 2
Al-H	1.55(2) Å	1.56(2) Å
Al-NH	1.869(2)/1.865(2) Å	1.874(2)/1.871(2) Å
Al-NMe ₂	2.105(2)/2.099(2) Å	2.097(2)/2.104(2) Å
N-N	1.482(2)/1.484(2) Å	1.478(2)/1.477(2) Å

Tabelle 7: Vergleich der Bindungslängen der beiden unabhängigen Moleküle von **28**.

Wie anhand des ^1H -NMR-Spektrums vermutet werden kann, liegt die Verbindung **28** verzerrt trigonal-bipyramidal vor. Die apikalen Positionen werden von den NMe₂-Donorfunktionalitäten der Liganden Hmdma besetzt, die anionischen Amid-Stickstoffatome liegen mit dem Hydridoliganden zusammen in der äquatorialen Ebene. Die Bindungen Al-NH liegen mit 1.87 Å im Bereich einer normalen Aluminium-Amid-Bindung (vergl. Tabelle 7 und Abbildung 72).^[218] Die Bindungen Al-NMe₂ (jeweils 2.10 Å) zeigen für rein dative Aluminium-Stickstoff-Bindungen vergleichsweise kurze Bindungslängen (siehe Abbildung 72).^[218,219] Dies ist zum einen auf den höheren sterischen Anspruch der höher substituierten Dimethylaminoeinheit (**A**) als auch auf den größeren äquatorialen Liganden (**B**) zurückzuführen.

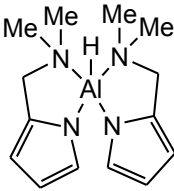
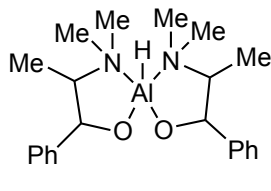
		
	A ^[218]	B ^[219]
Al-N	2.121(3)/2.169(4) Å (NMe ₂) 1.863(4)/1.878(3) Å (Pyrrol)	2.138(2) Å
Al-H	1.52(4) Å	1.83(2) Å

Abbildung 72: ([Al(NC₄H₃CH₂NMe₂-κ²N,N')₂H] (**A**) und [Al(OCHPhCHMeNMe₂-κ²N,O)₂H] (**B**).^[218,219]

Die Aluminium-Wasserstoffbindung (Al-H: 1.55/1.56 Å, siehe Tabelle 7) liegt im Bereich der literaturbekannten Bindungslängen, wobei diese Aussage mit einer gewissen Vorsicht zu genießen ist,⁵⁸ da Wasserstoffatome durch Röntgenkristallstrukturanalysen aufgrund der fehlenden Rumpfelektronen am Wasserstoffatom nicht genau bestimmt werden können. Die Achse N2–N5 ist um 10.9(1)° bezüglich der bei einer idealen trigonalen Bipyramide vorliegenden C₃-Achse gekippt, um dem sterischen Druck zwischen den beiden Ligandeneinheiten auszuweichen. Dies ist bei den beiden in der Literatur beschriebenen Komplexen ähnlich. Die Intraligand-Abstände zeigen, dass die NCN-Fragmente als amidinartig vorliegende Einheiten zu betrachten sind. Die innerzyklischen Bindungslängen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen liegen im Bereich zwischen 1.31 Å und 1.35 Å und damit deutlich zwischen den berechneten Werten von 1.22 Å für eine C-N-Doppelbindung und 1.47 Å für eine C-N-Einfachbindung.^[30]

Der Komplex **28** zeigt entlang der idealisierten Achse N2–Al1–N5 eine schraubenartige Verdrillung: Der Diederwinkel zwischen N4–N5–N2–N1 beträgt knapp 65°, wobei der Winkel zwischen den anionischen Stickstoffatomen und dem Aluminiumatom (N3–Al1–N6) ca. 114° beträgt. Des weiteren liegen die einzelnen Ligandeneinheiten nicht in einer Ebene mit dem Aluminiumatom: Die Fünfring-Fragmente Al1–N2–N1–C1–C3 bzw. Al1–N5–N4–C5–N6 weisen eine *envelope*-Struktur auf, wie sie z. B. im Cyclopentan vorliegt, wobei das Aluminiumatom aus der von den Ligandatomen aufgespannten Ebene herausragt. Die Ligandeneinheiten sind dabei vom Aluminiumhydrid-Substituenten weggekippt. Der Winkel zwischen den von den einzelnen Chelat-Liganden aufgespannten Ebenen einerseits und den Ebenen andererseits, die sich durch das Aluminiumatom und die jeweiligen Stickstoffs substituenten legen lassen, betragen 27.2(1)° bzw. 23.0(1)° (die Intraliganddiederwinkel zeigen mit 1.8(3)° bzw. 3.3(2)° nahezu planare Liganden). Durch diese Verdrillung wird die repulsive Interligandwechselwirkung zwischen der Dimethylaminoeinheit eines Liganden und der NH-Funktionalität des anderen Liganden kompensiert. Das führt auch dazu, dass die drei Substituenten der apikalen Stickstoffatome auf Lücke stehen und dabei Diederwinkel von nahezu 60° aufweisen (genauer: 63.8°), wobei der

⁵⁸ So wurden in den erwähnten trigonal bipyramidalen Monohydridokomplexen des Aluminiums Bindungslängen von 1.52 bzw. 1.83 Å bestimmt.

Wasserstoffsubstituent des Aluminiums ziemlich genau in der Mitte liegt (Diederwinkel H1 – Al1 – N2 – C4 und H1 – Al1 – N5 – C7 -34.6 respektive 29.2°). Dieses Konformer ist auch in der von NÖTH *et al.* beschriebenen Verbindung [Al(OCHPhCHMeNMe₂- κ^2 N,O)₂H] (Abbildung 73, **B**) zu finden.^[219] Interessanterweise ist in der einzigen anderen veröffentlichten Verbindung mit einem Hydrido- und zwei Chelatliganden an einem Aluminiumatom ([Al(NC₄H₃CH₂NMe₂- κ^2 N,N')₂H]),^[220] (Abbildung 73, **A**) die ekliptische Anordnung der Dimethylaminosubstituenten beschrieben worden (Diederwinkel zwischen 3 und 14°).

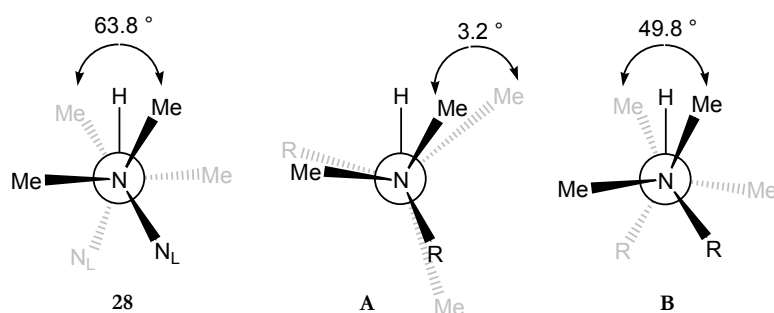


Abbildung 73: Ausgewählte Diederwinkel in den Komplexen **28**, **A** und **B**.^[219,220] Blickrichtung ist entlang der (idealisierten) C₃-Achse durch die apikalen Stickstoff- und das zentrale Aluminiumatom. Der Kreis symbolisiert das Aluminiumatom, welches das zweite Stickstoffatom verdeckt. R bzw. N_L bezeichnet den Rest der jeweiligen Liganden.

Die ekliptische Anordnung in **A** ist wahrscheinlich auf den erhöhten sterischen Anspruch der Pyrrol-Einheit zurückzuführen: Die Ebenen der Pyrrol-Ringe sind um 5.7 bzw 26.4° bezüglich der Achse N-Al-N gekippt, wodurch die sterische Abstoßung zwischen den Pyrroleinheiten der einen Ligandeneinheit und den Dimethylaminogruppen der anderen Ligandeneinheit reduziert wird.

Im Kristallverband ist die Verbindung in Doppelschichten angeordnet, bei denen sich die konkaven Seiten des Komplexes **28** zusammenlagern (siehe Abbildung 74). Dies beruht nicht auf der in Abbildung 71 dargestellten Wasserstoffbrückenbindung, da diese nur zwischen jeweils zwei Molekülen besteht. Vielmehr sind Packungseffekte für diese Anordnung verantwortlich.

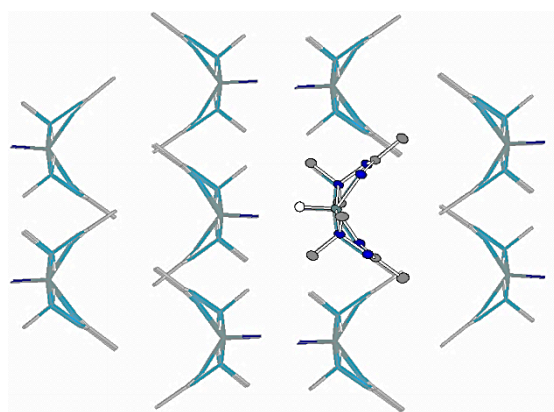
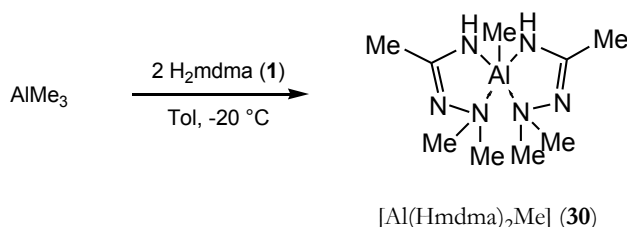


Abbildung 74: Anordnung der Moleküle [Al(Hmdma)₂H] (**28**) im Kristallverband. Die Sicht ist entlang des a-Vektors der Kristallstruktur, die Achse C18-C14 (siehe Abbildung 71) liegt nahezu parallel zu dieser Achse.

4.2.2 Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (30)

Durch den formalen Ersatz des Hydrid-Liganden der Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (28) durch eine Methylgruppe erhält man die Verbindung $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (30). In Analogie zu den Verbindungen 28 und 31 wird sie durch eine Deprotonierungsreaktion aus AlMe_3 und zwei Äquivalenten H_2mdma erhalten:



Schema 69: Darstellung von $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (30).

Von dieser Verbindung konnten keine befriedigenden Elementaranalysen sowie EI-MS-Spektren erhalten werden. Des Weiteren wurden aus zwei verschiedenen Ansätzen mittels Kristallstrukturanalyse zwei verschiedene Modifikationen dieser Verbindung bestimmt. Die *kubische* Modifikation wurde durch Kristallisation aus Toluol bei 4 °C erhalten: Sie kristallisiert in der Raumgruppe $Pn3n$ und weist 24 Moleküle in der Elementarzelle auf. In der Kristallstruktur sind keine Solvatmoleküle enthalten. Die *tetragonale* Modifikation wurde aus einer gesättigten Hexanlösung bei tiefen Temperaturen (-23 °C) erhalten: Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P4/nnc$ und weist 16 Moleküle in der Elementarzelle auf. Auch sie kristallisiert lösungsmittelfrei aus.

	kubisch	tetragonal	
Al-NMe ₂	2.146(2) Å	2.150(2) Å	2.165(4)/2.311(4) Å
Al-NH	1.864(3) Å	1.889(3) Å	1.930(3)/1.834(3) Å
Al-Me	1.964(5) Å	1.995(5) Å	2.004(7) Å
N-N	1.474(3) Å	1.468(4) Å	1.494(4) Å

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen der beiden Modifikationen von 30. Die Bindungslängen des fehlgeordneten Molekülteils sind grau hinterlegt.

Die Bindungslängen variieren deutlich zwischen den beiden Modifikationen (siehe Tabelle 8): Da die tetragonale Modifikation eine Fehlordnung aufweist,⁵⁹ wird für die weitere Diskussion die „wohlgeordnetere“ kubische Modifikation verwendet.

⁵⁹ In der Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation ist eines der beiden unabhängigen Moleküle $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ fehlgeordnet. Die Position des Moleküls ist jeweils zu 50% mit einem inversionssymmetrischen Molekül besetzt, was zu erheblichen Bindungslängenvariationen innerhalb des fehlgeordneten Moleküls führt.

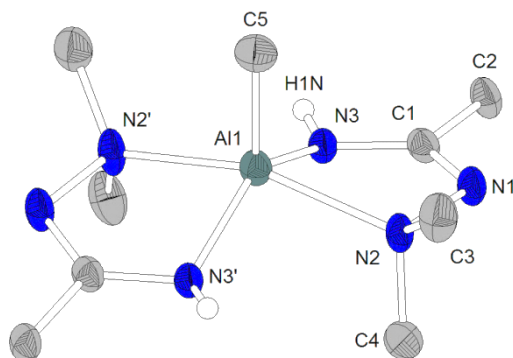


Abbildung 75: Molekülstruktur der kubischen Modifikation von $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (**30**). Das Molekül weist eine zweizählige Drehachse durch Al1-C5 auf. Ausgewählte Bindungslängen: Al1-N2: 2.146(2) Å, Al1-N3: 1.864(3) Å, Al1-C5: 1.964(5) Å, C1-N1: 1.305(4) Å, C1-N3: 1.342(4) Å, N1-N2: 1.474(3) Å, N3-H1N: 0.73 Å.

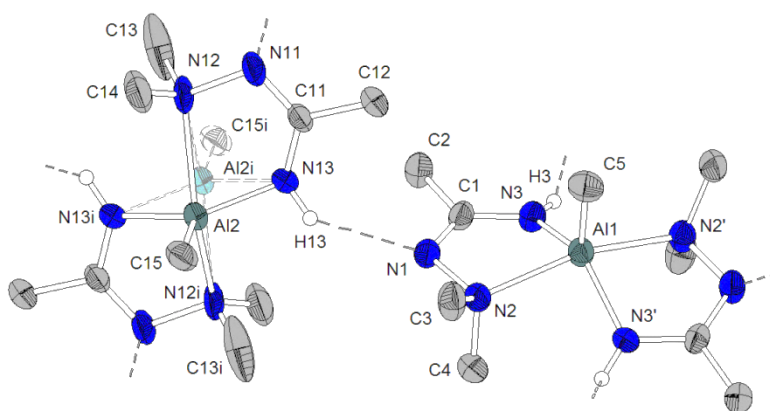


Abbildung 76: Molekülstruktur der tetragonalen Modifikation von $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (**30**). Molekül 1 weist eine zweizählige Drehachse entlang Al1-C5 auf. Molekül 2 ist fehlgeordnet bezüglich eines Inversionszentrums.

Das Aluminiumatom ist verzerrt quadratisch pyramidal⁶⁰ von dem Methyl­liganden (apikal) und den vier Stickstoffatomen der beiden Liganden Hmdma (basal) umgeben, wobei im Molekül eine C_2 -Achse entlang der Kohlenstoff-Aluminium-Bindung vorliegt. Der Abstand C5-Al1 beträgt 1.96 Å, die Abstände des Aluminiumatoms zu den Amid-Stickstoffatomen (N3 bzw. N3') 1.86 Å und zu den Amin-Stickstoffatomen (N2 bzw. N2') 2.15 Å. Die Abstände liegen damit im Rahmen der bisher bekannten Verbindungen (siehe Abbildung 77).

⁶⁰ Die Winkelsummen über alle um das Aluminiumatom herum angeordneten Atome beträgt 1060.5° und liegt damit näher an der Winkelsumme innerhalb der quadratischen Pyramide (1048.8°) als an der Winkelsumme der trigonalen Bipyramide (1080°).

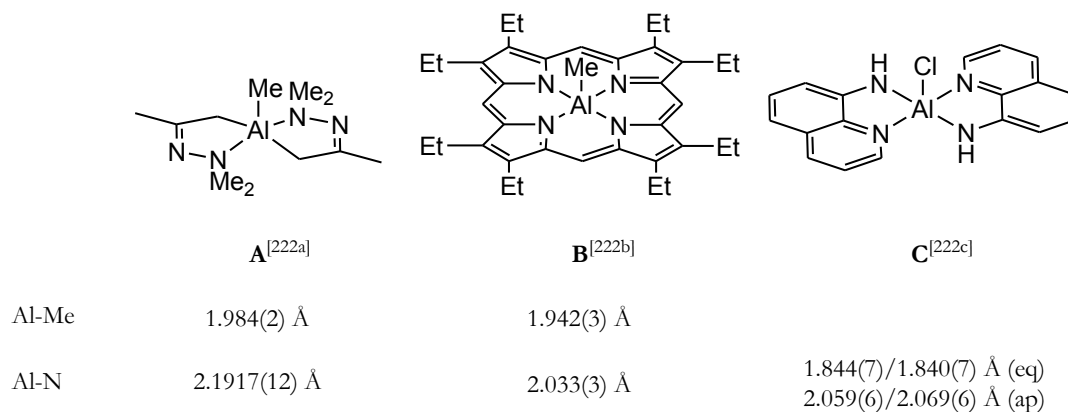


Abbildung 77: Fünffach koordinierte Monomethylaluminium-Komplexe.^[222a-c] C liegt in einer trigonalbipyramidalen Konformation vor, eq und ap beziehen sich in diesem Falle auf die äquatorialen und apikalen Positionen.

Die Bindungslängen innerhalb der Liganden sind vergleichbar mit denen des Hydridokomplexes **28**. Der Grund, warum der Methylkomplex **30** im Gegensatz zum Hydridokomplex **28** eher zur quadratisch pyramidalen Konformation neigt, liegt darin, dass die sperrigere apikale Methylgruppe die beiden NMe₂-Donorfunktionalitäten der Ligandeneinheiten aus der Ligandensphäre herausdrängt, sodass der Winkel zwischen dem Kohlenstoffatom und den Dimethylaminogruppen deutlich von 90° abweicht.

Die Moleküle der Verbindung neigen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer starken Assoziation im Festkörper. Diese werden über die NH-Funktionalitäten vermittelt und liegen zwischen den Amid-Stickstoffatomen (N3 bzw. N3') einer Moleküleinheit und den Imin-Stickstoffatomen (N1 bzw. N1') einer benachbarten Moleküleinheit (Siehe Abbildung 78). Der Abstand zwischen zwei via Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Stickstoffatomen beträgt 3.18 Å und liegt damit im Bereich einer mittelstarken Wechselwirkung (zwischen 3.0 und 3.2 Å).^[223]

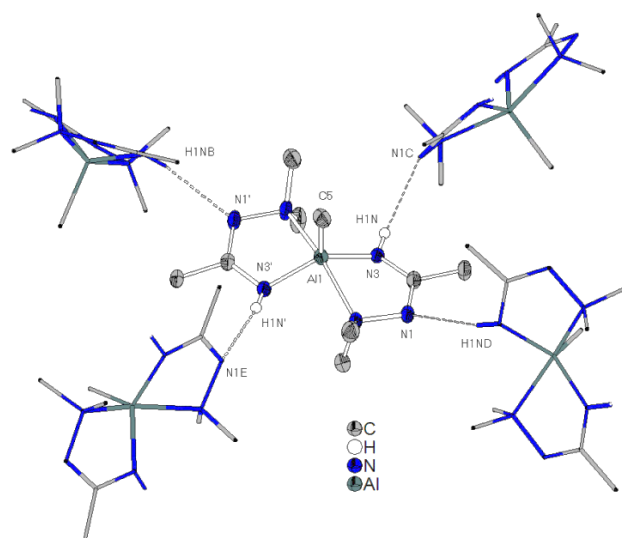
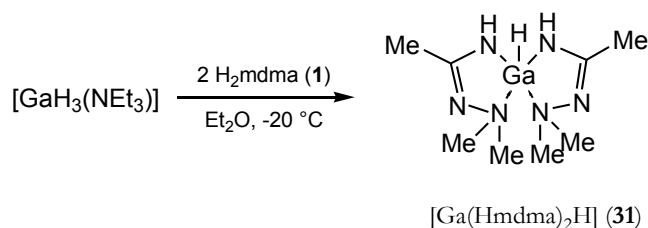


Abbildung 78: [Al(Hmdma)₂Me] (**30**) und die nächsten Nachbarmoleküle im Festkörperverband. Ausgewählte Bindungslängen: Die Längen der eingezeichneten Wasserstoff-Brückenbindungen betragen 2.46(3) Å.

4.2.3 Beschreibung der Verbindung [Ga(Hmdma)₂H] (31)

Die Darstellung der Verbindung **31** ([Ga(Hmdma)₂H]) erfolgt analog der Synthese von [Al(Hmdma)₂H]:



Schema 70: Darstellung von [Ga(Hmdma)₂H] (**31**).

Durch Protonierung von LiGaH₄ mit einem Äquivalent Triethylaminhydrochlorid wird *in situ* das Triethylamingallan-Addukt erzeugt, welches anschließend bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten H₂mdma umgesetzt wird. Auch diese Synthese läuft vermutlich über intermediär gebildetes [GaH₃(H₂mdma)], da die zu erwartende Gasentwicklung erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet wird.

Ähnlich wie auch die analoge Aluminium-Verbindung (**28**) ist **31** über Wochen hinweg als Feststoff stabil, eine für Gallium-Wasserstoff-Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaft.^[197]

Im IR-Spektrum kann die Galliumhydrid-Valenzschwingung bei 1867 cm⁻¹ als scharfe Bande beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 70) zeigen sich deutliche Unterschiede zu dem Komplex des Gruppenhomologen Aluminium: In Lösung (C₆D₆) können vier Signale im Verhältnis 1:2:12:6 beobachtet werden.⁶¹ Die NMR-aktiven Galliumisotope ⁶⁹Ga und ⁷¹Ga haben beide einen Kernspin S von 3/2. Das führt zwar für die Protonen in unmittelbarer Nähe zu einer Signalverbreiterung, jedoch ist die Wechselwirkung des Protons mit den Gallium-Kernen nicht so stark wie beim Aluminium-Komplex, sodass die Galliumhydrid-Einheiten im ¹H-NMR-Spektrum bei 4.97 ppm als ein breites Signal beobachtet werden können. Das Signal bei 3.58 ppm mit einer Intensität von zwei ist auf die Resonanz der beiden NH-Einheiten zurückzuführen. Im Gegensatz aber zum Aluminiumkomplex koaleszieren bei Raumtemperatur die Dimethylaminogruppen, eine Aufspaltung wie beim entsprechenden [Al(Hmdma)₂H] ist nicht zu beobachten. Allerdings ist dieses Signal mit einer Intensität von 12 stark verbreitert, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass auch hier ein Gleichgewicht zwischen der trigonal bipyramidalen und der quadratisch pyramidalen Ligandenanordnung vorliegt. Da das größere und schwächer LEWIS-acide Ga³⁺-Ion eine höhere Ligandmobilität ermöglicht, tritt die Koaleszenz der Signale der Dimethylaminoeinheiten schon bei niedrigeren Temperaturen ein als beim homologen Al³⁺-Komplex.

Hochaufgelöste EI-massenspektrometrische Analysen sowie Elementaranalysen ergaben die Summenformel C₈H₂₁GaN₆. Im Gegensatz zu **28** gelang es, den Molekülionenpeak im

⁶¹ In den in Abbildung 70 gezeigten Spektrum sind nur drei der vier genannten Signale zu erkennen, da das GaH-Signal ausserhalb des gezeigten Bereiches bei 4.97 ppm zu finden ist.

Massenspektrum von **31** zu beobachten. Abbildung 79 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, wie sie anhand einer Kristallstrukturanalyse ermittelt wurde.

Einkristalle der Verbindung wurden aus Diethylether bei tiefen Temperaturen (-23 °C) erhalten und kristallisieren aus diesem (analog der Aluminiumverbindung) solvatrei aus. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 79). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

Die Gallium-Hydrid-Atome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die NH-Atome wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

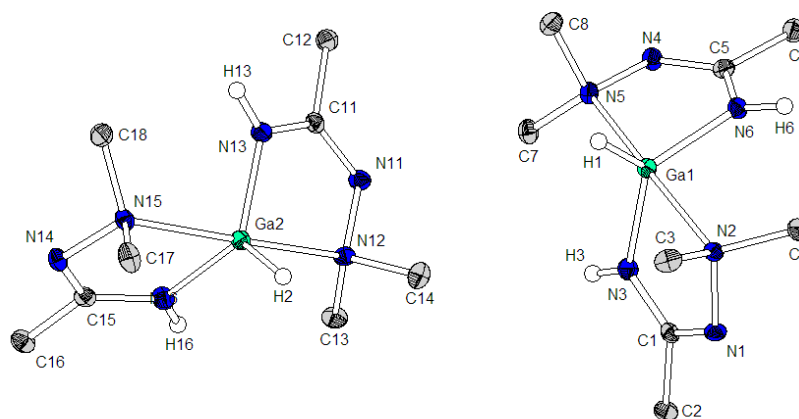


Abbildung 79: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (**31**) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-N2: 2.212(2) Å, Ga1-N3: 1.915(2) Å, Ga1-N5: 2.198(2) Å, Ga1-N6: 1.924(2) Å, Ga1-H1: 1.41(2) Å, Ga2-N12: 2.212(2) Å, Ga2-N13: 1.911(2) Å, Ga2-N15: 2.223(2) Å, Ga2-N16: 1.918(2) Å, Ga2-H2: 1.36(3) Å, C1-N1: 1.301(3) Å, C1-N3: 1.342(3), C5-N4: 1.307(3) Å, C5-N6: 1.348(3) Å, C11-N11: 1.302(3) Å, C11-N13: 1.344(3) Å, C15-N14: 1.304(3), C15-N16: 1.342(3) Å, N1-N2: 1.469(2) Å, N3-H3: 0.88 Å, N4-N5: 1.465(3) Å, N6-H6: 0.88 Å, N11-N12: 1.469(2) Å, N13-H13: 0.88 Å, N14-N15: 1.469(2) Å, N16-H16: 0.88 Å.

	Molekül 1	Molekül 2
Ga-H	1.41(2) Å	1.36(3) Å
Ga-NH	1.924(2)/1.915(2) Å	1.911(2)/1.918(2) Å
Ga-NMe ₂	2.212(2)/2.198(2) Å	2.212(2)/2.223(2) Å
N-N	1.469(2)/1.465(3) Å	1.469(2)/1.469(2)

Tabelle 9: Vergleich der Bindungslängen der beiden unabhängigen Moleküle von **31**.

Die atomaren Abstände innerhalb der beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nicht signifikant oder weichen marginal voneinander ab (siehe Tabelle 9).

Wie sich aus den NMR-Spektren ableiten lässt, ist das Galliumatom trigonal bipyramidal koordiniert mit vier Stickstoffatomen (jeweils zwei in den apikalen und äquatorialen Positionen) und einem Wasserstoffatom (dritte äquatoriale Position) in der ersten Koordinationssphäre. Die

Dimethylaminogruppen der beiden Liganden nehmen die apikalen Positionen *trans* zueinander ein. Die Abstände der Atome Ga1-N3 bzw. Ga1-N6 betragen 1.91 bzw. 1.92 Å und liegen damit im Bereich der bekannten Gallium-Amid-Bindungen (Abbildung 80, **B**).

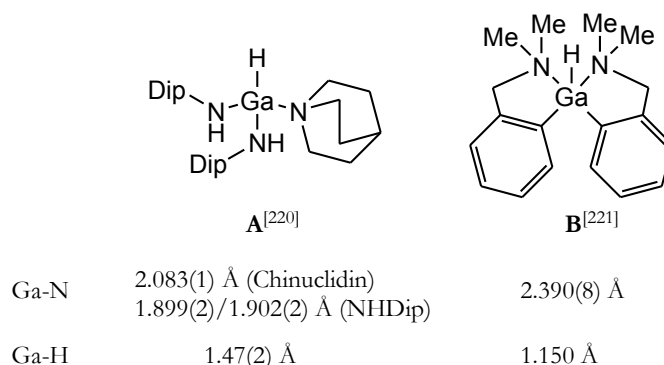


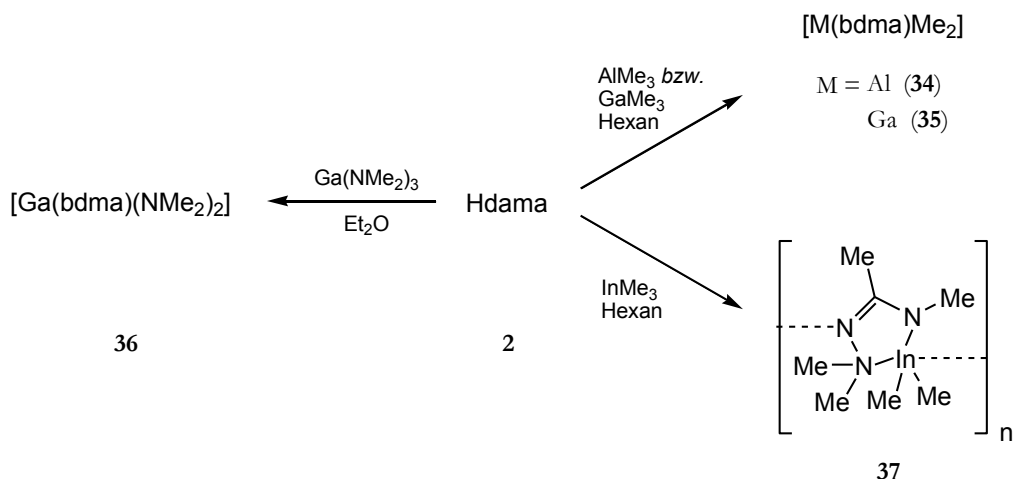
Abbildung 80: Galliummonohydrido-Komplexe.^[220, 221]

Die Bindungslängen zwischen den Dimethylamino-Gruppen und dem Galliumatom sind kürzer als in vergleichbaren pentakoordinierten Monohydrido-Komplexen (**A**, Abbildung 80). Der gleiche Effekt ist bei dem Aluminiumkomplex **8** zu beobachten und kann auf den geringeren sterischen Anspruch des äquatorialen Liganden NH gegenüber der Phenylgruppe (Abbildung 80, **A**) zurückgeführt werden. Die Bindungslängen sind jedoch länger als im tetraedrisch koordinierten Diamido-Komplex **B** (Abbildung 80), was auf den allgemeinen Trend zurückzuführen ist, dass Bindungslängen mit geringer werdender Koordinationszahl kleiner werden ($r_{\text{tet}} \text{Ga}^{3+} = 0.61 \text{ Å}$, $r_{\text{pent}} \text{Ga}^{3+} = 0.69 \text{ Å}$).^[30] Dementsprechend sind die Amid-Bindungen geringfügig länger als im Vergleichskomplex **B** (Abbildung 80). Die Bindungen zwischen den Wasserstoff- und den Galliumatomen unterscheiden sich (wenn auch nicht signifikant) zwischen den beiden Molekülen von **8**. Wie der Blick in die Literatur zeigt, streuen die Bindungslängen über einen weiten Bereich, was möglicherweise auf die hohe Elektronendichte des Galliumatoms zurückgeführt werden kann, die eine verlässliche Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome deutlich erschwert. Deswegen wird diese Bindungslänge nicht weiter diskutiert. Näheren Aufschluß würde hier eine Analyse über Neutronenbeugung geben.

Wasserstoffbrückenbindungen wie in Verbindung **28** oder anders geartete intermolekulare Wechselwirkungen sind in **31** nicht zu finden.

4.3 Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidinat (dama)

Ausgehend vom Amidrazon Hdama (**2**) konnten durch Umsetzungen mit den Trimethylverbindungen der Gruppe 13 AlMe_3 , GaMe_3 und InMe_3 die Amidrazonid-Komplexe $[\text{M}(\text{dama})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**34**), Ga (**35**), In (**37**)) gewonnen werden. Aus dem Trisdimethylamid des Galliums wurde $[\text{Ga}(\text{dama})(\text{NMe}_2)_2]$ (**36**) erhalten.



Schema 71: Übersicht über die Umsetzungen von Hdama mit Gruppe 13-Methyl-Verbindungen und $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$. Die Verbindungen **34-37** wurden per NMR-Spektroskopie und HR-EI-Massenspektrometrie charakterisiert, für **37** konnte darüber hinaus erfolgreich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

Die Komplexe **34-36** sind unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Eine Kristallstrukturanalyse des Feststoffes **37** zeigte, dass **37** als parallel angeordnete Stränge im Festkörper vorliegt. Die Bindungen innerhalb des Koordinationspolymers sind ausreichend schwach, dass **37** bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck unzersetzt sublimiert werden kann. Desweiteren ist es gelungen, von dem Trimethylaluminium-Addukt des Komplexes **34** ($[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}_n]$) eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen. Im Folgenden werden $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}_n]$ und $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_n$ (**37**) genauer beschrieben.

4.3.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}_n]$

Aus der Reaktion von Hdama mit einem leichten Überschuss AlMe_3 (ca. 1.1 Äquivalente) konnten durch Abkühlen der Reaktionslösung (Solvens: Toluol) auf 4°C Kristalle der Verbindung $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}_n]$ erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Diese Verbindung ist ein farbloser Feststoff und kristallisiert lösungsmittelfrei in der Raumgruppe $P12_1/c1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 81 zeigt die Struktur der Verbindung im Festkörper: In der asymmetrischen Einheit sind zwei unabhängige

Moleküle vorhanden, deren Bindungslängen keine signifikanten Unterschiede untereinander aufweisen (siehe Tabelle 10):

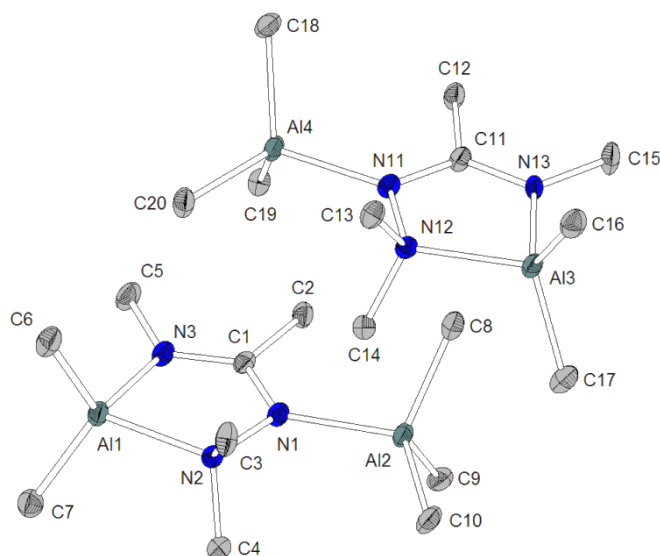


Abbildung 81: Molekülstruktur von $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}-\mu\text{N}]$. Ausgewählte Bindungslängen: Al1-C6: 1.961(5) Å, Al1-C7: 1.955(5) Å, Al1-N2: 2.033(4) Å, Al1-N3: 1.878(4) Å, Al2-C8: 1.983(5) Å, Al2-C9: 1.987(4) Å, Al2-C10: 2.002(5) Å, Al2-N1: 2.040(4) Å, Al3-C16: 1.955(5) Å, Al3-C17: 1.966(5) Å, Al3-N12: 2.039(4) Å, Al3-N13: 1.875(3) Å, Al4-C18: 1.989(4) Å, Al4-C19: 1.996(5) Å, Al4-C20: 1.995(4) Å, Al4-N11: 2.026(4) Å, C1-N1: 1.342(5) Å, C1-N3: 1.314(5) Å, C11-N11: 1.341(5) Å, C11-N13: 1.325(5) Å, N1-N2: 1.480(5) Å, N11-N12: 1.479(5) Å.

Bindungslängen		
	Molekül 1	Molekül 2
Al-Me ₂	1.961(5)/1.955(5) Å	1.955(5)/1.966(5) Å
Al-Me ₃	1.983(5)/1.987(4)/2.002(5) Å	1.989(4)/1.996(5)/1.995(4) Å
Al-NMe ₂	2.033(4) Å	2.039(4) Å
Al-NMe	1.878(4) Å	1.875(3) Å
Me ₃ Al-N	2.040(4) Å	2.026(4) Å
N-N	1.480(5) Å	1.479(5) Å

Tabelle 10: Vergleich der beiden unabhängigen Moleküle der Verbindung $[\text{AlMe}_3\mathbf{12}]$.

Eine molekulare Einheit $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}-\mu\text{N}]$ enthält zwei tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome. Eines davon (Al1/Al3) wird chelatartig von dem Liganden dama unter Ausbildung eines AlN_3C -Fünfferringes koordiniert. Dieser wiederum dient selber als Ligand für eine weitere Trimethylaluminiumeinheit. Die relativ starke Abweichung für das im Zyklus liegende Aluminiumatom von der idealen Tetraeder-Koordination kommt durch die chelatisierende Koordination des Liganden zustande. Der gleiche Effekt wird in den Verbindungen $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2)\text{Me}_2]^{[224]}$ und $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_3\text{NCH}_2\text{NMe}_2)\text{Me}_2]^{[225]}$ beobachtet.

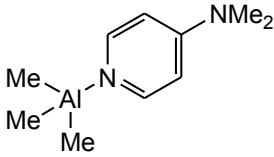
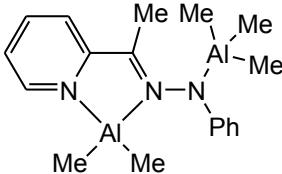
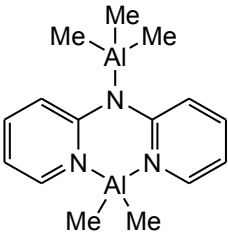
					
A ^[226a]		B ^[226b]		C ^[226c]	
Al-Me	2.107(3)-2.121(4) Å	1.93(8)/1.90(6) Å (AlMe ₂ N ₂)		1.938(4)/1.944(4) Å (AlMe ₂ N ₂) 1.969(4)-1.996(5) Å (AlMe ₃ N)	
Al-N	1.902(8) Å	1.97(5)-2.00(2) Å (AlMe ₂ N ₂) 1.90(6) Å (AlMe ₃ N)		1.924(3)/1.926(3) Å (AlMe ₂ N ₂) 2.011(2) Å (AlMe ₃ N)	

Abbildung 82: Trimethylaluminium-Addukte.^[226]

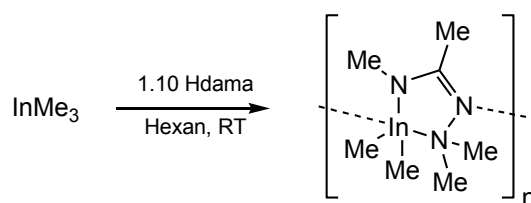
Das im Zyklus liegende Aluminiumatom (Al1/Al3) ist verzerrt tetraedrisch von zwei Methylgruppen und den zwei Stickstoffatomen des Chelatliganden umgeben. Die Bindungslängen zu den Methylgruppen betragen 1.96 bis 1.97 Å und liegen damit in dem Bereich literaturbekannter Aluminium-Kohlenstoffbindungen. Die Abstände zwischen dem Aluminiumatom und den Stickstoffatomen zeigen eine deutliche asymmetrische Koordination: Die Amid-Stickstoffatome (N3/N13) sind 1.88 Å von Al1/Al3 entfernt, die Amin-Donoren (Al1/Al3 - N2/N12) dagegen 2.03 bzw. 2.04 Å. Die üblichen Bindungslängen liegen im Bereich von 1.82-1.91 Å für Aluminium-Amid-Bindungen und Aluminium-Amin-Bindungen sind im Bereich von 1.95-2.16 Å zu finden (siehe Abbildung 82).

Der Abstand zwischen dem Aluminiumatom der Trimethylaluminiumeinheit (Al2/Al4) und dem Stickstoffatom der zyklischen AlN₃C-Einheit (N1/N11) zeigt, dass der Heterozyklus in der Lage ist, Donorbindungen zu LEWIS-Säuren auszubilden und damit selber als Ligand zu wirken: Der Abstand Al2/Al4 – N1/N11 liegt mit 2.03 Å im Bereich der literaturbekannten Komplexe Me₃Al·L (siehe Abbildung 82).

Die Komplexe liegen als nahezu planare Heterozyklen vor, erkennbar an der Winkelsumme innerhalb der beiden Fünfringe (539.8 und 540° für Al1-N2-N1-C1-N3 bzw. N3-N12-N11-C11-N13; ideale Fünfecke benötigen 540°).

4.3.2 Beschreibung der Verbindung [In(dama)Me₂]_n (37)

Die Verbindung [In(dama)Me₂]_n wurde durch die Reaktion von Trimethylindium mit Hdama in Hexan bei Raumtemperatur erhalten.



37

Schema 72: Darstellung von [In(dama)Me₂] (37).

37 ist in unpolaren Lösungsmitteln wenig, in aromatischen und Donorlösungsmitteln jedoch gut löslich und sublimiert unzersetzt beim Erwärmen unter vermindertem Druck.

$[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_n$ wurde vollständig durch die üblichen spektroskopischen (^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie), spektrometrischen (HR-EI-MS) und elementaranalytischen Methoden charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum können vier Singulets beobachtet werden (-0.08, 1.82, 2.20 und 2.64 ppm) im Verhältniss 2:1:2:1, was auf das Vorliegen einer Dimethylindium-Einheit (Verschiebung bei -0.08 ppm) mit einem Äquivalent dama hinweist. Erste Hinweise auf die Summenformel liefert die CHN-Analyse ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{InN}_3$), der entsprechende Molekülionenpeak konnte auch in hochaufgelösten EI-Massenspektren beobachtet werden. Die Molekülstruktur im Festkörper konnte mittels einer Kristallstrukturanalyse an Einkristallen ermittelt werden.

Einkristalle der Verbindung wurden durch Sublimation erhalten. **37** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

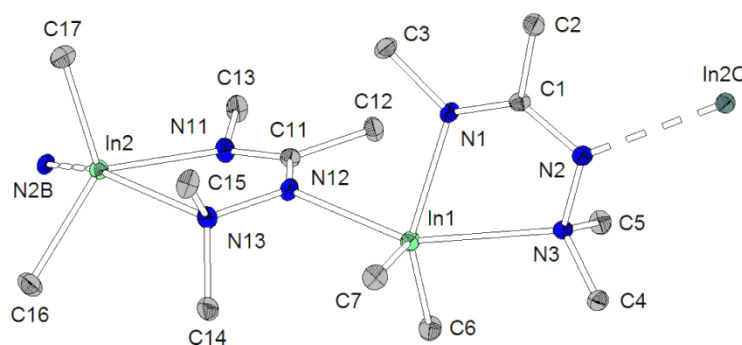


Abbildung 83: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (**37**): Ausgewählte Bindungslängen: In1-C6: 2.179(5) Å, In1-C7: 2.187(6) Å, In1-N1: 2.216(4) Å, In1-N3: 2.494(4) Å, In1-N12: 2.413(4) Å, In2-C16: 2.186(6) Å, In2-C17: 2.181(5) Å, In2-N11: 2.204(5) Å, In2-N13: 2.515(5) Å, In2-N2B: 2.457(4) Å, C1-N1: 1.322(6) Å, C1-N2: 1.331(7) Å, C11-N11: 1.320(6) Å, C11-N12: 1.334(8) Å, N2-N3: 1.458(6) Å, N12-N13: 1.452(7) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: C6-In1-N1: 134.2(2)°, C7-In1-C6: 124.1(2)°, C7-In1-N1: 99.4(2)°, C7-In1-N3: 99.0(2)°, C7-In1-N12: 108.4(2)°, C16-In2-N11: 129.7(2)°, C17-In2-C16: 121.1(2)°, C17-In2-N11: 107.1(2)°, C17-In2-N13: 97.7(2)°, C17-In2-N2B: 108.8(2)°.

	Bindungslängen			Bindungswinkel	
	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
In-Me	2.179(5)/2.187(6) Å	2.186(6)/2.181(5) Å	Me -In-Me	124.1(2)°	121.1(2)°
In-NMe	2.216(4) Å	2.204(5) Å	Me -In-NMe	99.4(2)°	107.1(2)°
In-NMe ₂	2.494(4) Å	2.515(5) Å	Me -In-NMe ₂	99.0(2)°	97.7(2)°
C-NMe	1.322(6) Å	1.320(6) Å	Me -In-NNMe ₂	108.4(2)°	108.8(2)°
C-NNMe ₂	1.331(7) Å	1.334(8) Å	Me ₂ N-In-NNMe ₂	147.1(1)°	149.5(1)°
N-N	1.458(6) Å	1.452(7) Å			
In-NNMe ₂	2.413(4) Å	2.457(4) Å			

Tabelle 11: Vergleich wichtiger Bindungslängen und –winkel der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Die fett gedruckten Methylgruppen nehmen die apikalen Positionen in den quadratischen Pyramiden ein.

Die beiden Indiumatome einer dimeren Einheit liegen verzerrt quadratisch pyramidal vor mit einem Methyl­liganden in der apikalen Position (C7 für In1; C17 für In2) und den restlichen Liganden in den basalen Positionen (für In1: N1, N3, N12, C6; für In2: N11, N12, N2B, C16) (siehe Abbildung 84).

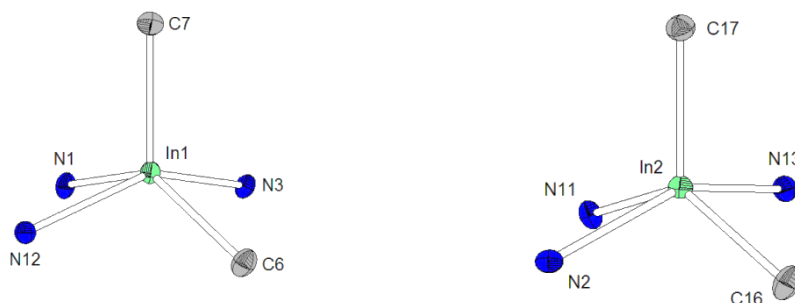
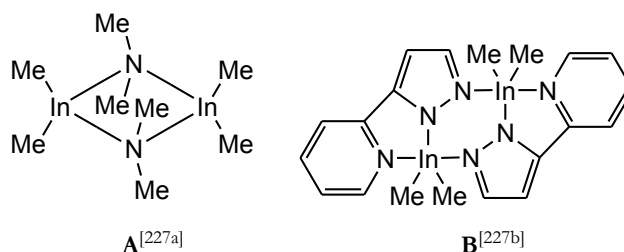


Abbildung 84: Darstellung der ersten Koordinationssphäre der Indiumatome.

Die Verzerrung geht in Richtung einer trigonalen Bipyramide mit den Atomen N3 und N12 bzw. N12 und N2B in den daraus resultierenden apikalen Positionen (Winkel N3-In1-N12: 147.1°, N13-In2-N2B: 149.5°). Dies wird daran deutlich, dass die Atome N1, In1, C6, C7 bzw. N11, In2, C16, C17 nahezu in einer Ebene liegen (Entfernung von In1 von der Ebene N1-C6-C7: 0.19 Å; Entfernung von In2 von der Ebene N11-C16-C17: 0.18 Å).



In-Me	2.168(19)/2.170(18) Å	2.127(3)/2.138(3) Å
In-N	2.225(13)/2.247(13) Å	2.273(2)-2.474(3) Å

Abbildung 85: Verschiedene Dimethylindium-Komplexe.^[227a-c]

Die Bindungsabstände zwischen dem Indiumatom In1 (bzw. In2) und den daran gebundenen Liganden C6, C7, N1, N3 und N12 (bzw. C16, C17, N11, N13, N2B) betragen 2.18, 2.19, 2.22, 2.49 und 2.41 Å (für In2: 2.19, 2.18, 2.20, 2.52 und 2.46 Å) und liegen damit im Bereich der üblichen Bindungslängen (In-C: 2.13 – 2.17 Å; In-N_{amid}: 2.18 – 2.30 Å; In-N_{Donor}: 2.42 – 2.61 Å).^[227a-c] Die vergleichsweise langen Indium-Kohlenstoff-Bindungen lassen sich mit der durch den Liganden induzierten erhöhten Elektronendichte am Indiumatom erklären, die zu einer Erhöhung der Indium-Kohlenstoff-Bindungspolarität führt. Die daraus resultierende erhöhte Partialladung an den Methyl­liganden schlägt sich auch in den ¹³C-NMR-Verschiebungen nieder, die im Vergleich zu InMe₂-Einheiten anderer literaturbekannter Komplexe hochfeldverschoben sind (δ_C = -8.8 ppm; Lit.: ~ -5 ppm).^[228a,b]

$[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_n$ besteht im Festkörper aus eindimensionalen Strängen. Diese Stränge sind aus dimeren Einheiten der Form $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_2$ aufgebaut, die Verknüpfung erfolgt über die Koordination des Imin-Stickstoffatoms eines Fragmentes $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ an das Indiumatom einer weiteren Moleküleinheit $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$.

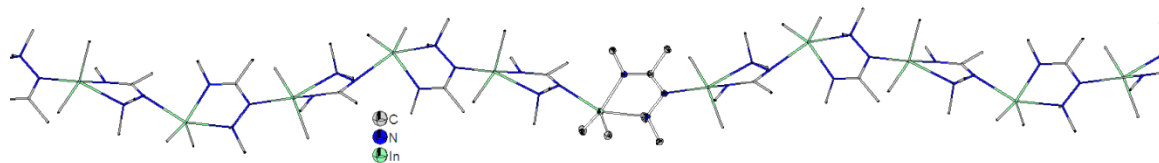


Abbildung 86: Molekülpackung der Verbindung **37** im Festkörper zu eindimensionalen Strängen.

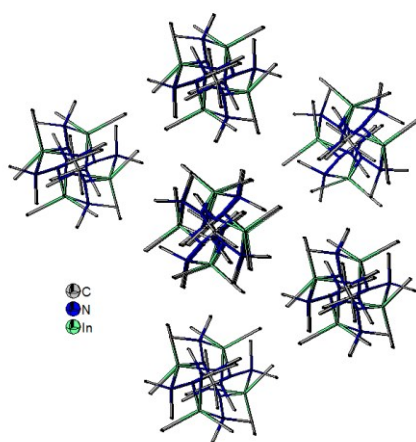
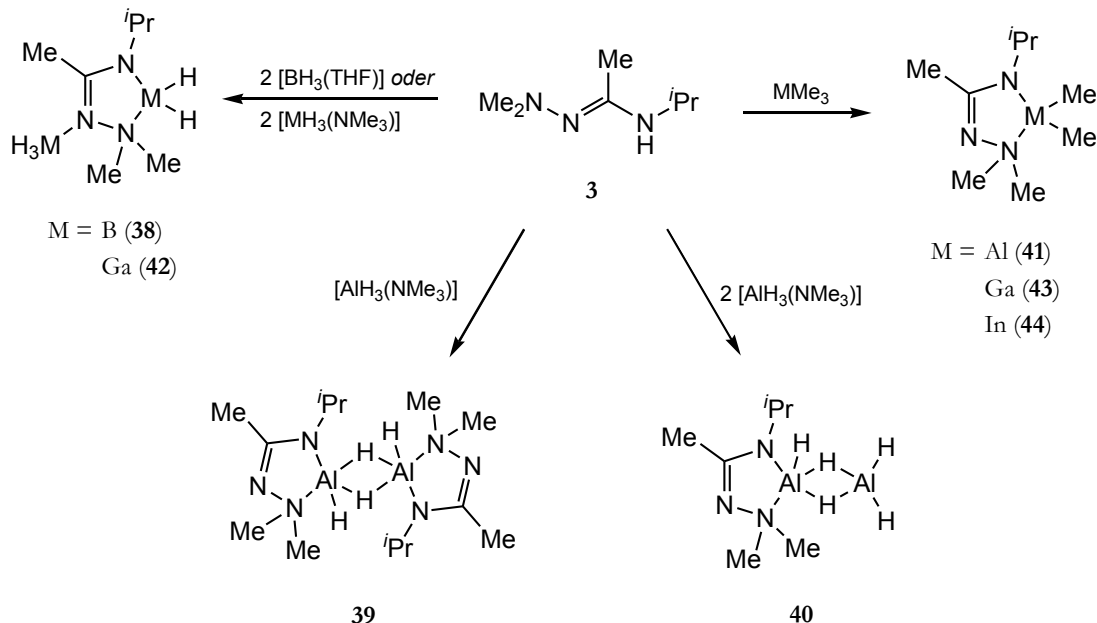


Abbildung 87: **37** im Festkörper. Blickrichtung entlang eines Stranges $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]_n$.

4.4 Komplexe der Gruppe 13 mit dem Liganden *N*-Dimethylamino-*N'*-*iso*-propylacetamidinat (dapa)

Ausgehend von dem Amidrazon Hdapa (**3**) konnten verschiedene Komplexe der Gruppe 13 synthetisiert werden:



Schema 73: Übersicht über die Umsetzungen des Amidrazons Hdapa (**3**) mit Gruppe 13-Hydriden und -alkylen. Die Strukturen der Komplexe **39**, **41**, **43** und **44** konnten durch Kristallstrukturanalysen belegt werden, die übrigen Komplexe **38**, **40** und **42** wurden durch NMR-spektroskopische Methoden charakterisiert.

Aus den Umsetzungen von Hdapa mit den Trimethyl-Verbindungen der Gruppe 13 (AlMe_3 , GaMe_3 und InMe_3) konnten die Komplexe **41**, **43** und **44** als farblose Feststoffe gewonnen werden, die unzersetzt bei vermindertem Druck sublimierbar sind. Die Festkörperstrukturen der drei Komplexe konnten mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden.

Die Reaktion der Gruppe 13-Hydrid-Komplexe $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ und $[\text{MH}_3(\text{NMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga) liefert die den Verbindungen aus Kapitel 4.1 analogen Komplexe $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\mu\text{N}]$ (**38**), $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (**39**) und $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\mu\text{N}]$ (**42**). **39** konnte mittels einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden, für die beiden Komplexe **38** und **42** gibt es dagegen bisher nur spektroskopische (NMR und IR) Hinweise. Das gleiche gilt für den Aluminiumkomplex **40**: Auch für diesen sind bisher nur spektroskopische Hinweise gefunden worden.

Bei dem Versuch, den Komplex $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{H}_2]$ aus $[\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)]$ und Hdapa bei -78°C zu erhalten, wurde ein Produktgemisch isoliert (erkennbar an den fünf magnetisch inäquivalenten *iso*-Propylgruppen *, siehe Abbildung 88). Eine Trennung gelang bisher nicht.

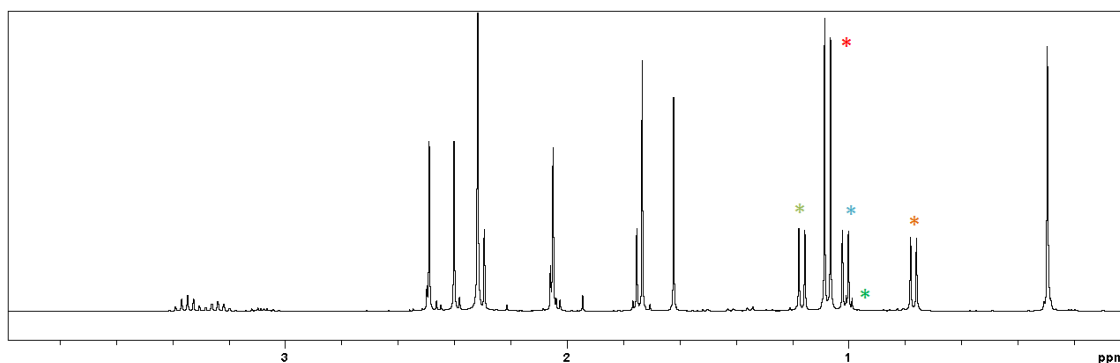
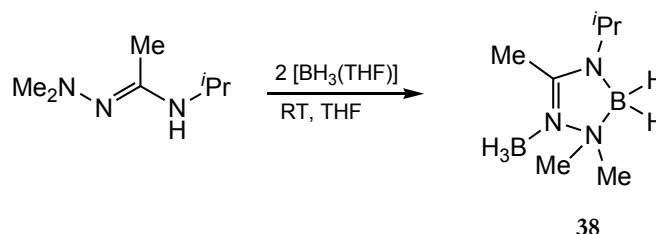


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffes, der aus der Umsetzung von $[\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)]$ mit einem Äquivalent Hdapa (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K) isoliert wurde. * markiert jeweils ein Dublett einer *iso*-Propyl-Gruppe, die entsprechenden Methin-Protonen sind zwischen 3.0 und 3.4 ppm zu finden. Das Signal mit der größten Intensität (ca. 2.3 ppm) geht über den oberen Rand des Spektrums hinaus.

Im Folgenden werden die Komplexe **38–44** genauer diskutiert.

4.4.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**38**)

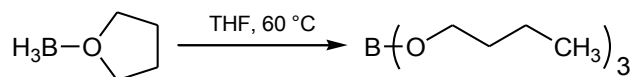
Der Komplex $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ wurde durch die Umsetzung von Hdapa mit einem Überschuss von $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ in THF bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung ist ein farbloser Feststoff:



Schema 74: Darstellung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**38**).

Der Komplex wurde per ^1H -, ^{13}C - sowie ^{11}B -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Bei der Synthese wurde darauf geachtet, dass die Reaktionstemperatur Raumtemperatur nicht überschreitet, da bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen stattfinden: Diese sind zum einen die reduktive Ringöffnung von THF zum Tri-*n*-butylborat (vgl. Schema 75, $\text{B}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen)^{62,[229]} und zum anderen die Bildung mindestens einer weiteren Verbindung. In Analogie zu den Verbindungen **8** und **9** kann darauf geschlossen werden, dass wahrscheinlich der boranärmere Komplex $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ gebildet wird (vgl. Abbildung 89; Das Signal bei -3.4 ppm im grün dargestellten Spektrum ist in diesem Fall $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ zuzuordnen).

⁶² Diese Spezies erscheint im ^{11}B -NMR-Spektrum als Singulett mit einer Verschiebung von 18.8 ppm in C_6D_6 . Auf Grund der fehlenden Kopplungen kann von einer BX_3 -Spezies ($\text{X} \neq \text{H}$) ausgegangen werden. Der Literaturwert für die Verbindung $\text{B}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ beträgt 18.8 ppm in CDCl_3 .



Schema 75: Etherspaltung von THF nach KOLLONITSCH.^[230]

Die Trennung des Komplexes **38** von den Nebenprodukten $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ und $\text{B}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ ist problematisch: Versuche, $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ durch Sublimation von den Verunreinigungen zu trennen, schlugen fehl, ebenso wie Umkristallisationsversuche aus Diethylether oder Hexan. Am saubersten verläuft die Synthese durch Reaktion der käuflichen $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ -Lösung ($c = 1$ mol/L in THF) mit etwas weniger als einem halben Äquivalent Hdapa. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, wird die Reaktionslösung kaltgestellt und anschließend das auskristallisierte Produkt isoliert. Dieses zeigt jedoch im NMR immer noch geringe Spuren der genannten Verunreinigungen, die sich auch durch Umkristallisieren aus Hexan nicht vollständig entfernen lassen. Eine alternative Syntheseroute unter Verwendung des reinen Diborans B_2H_6 anstelle des THF-Adduktes $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ erscheint hierbei der gangbare Weg, den Komplex sauber zu erhalten.

In der Bildung des Komplexes $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ zeigt sich der Unterschied zum basischeren Liganden Hbdma, der in den Umsetzungen mit $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ nicht auf direktem Wege den Komplex $[\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (**9**) liefert.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **38** ist dem analogen $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ ähnlich und zeigt deutlich zwei magnetisch unterschiedliche Bor-Kerne mit Kopplungsmustern, die auf eine BH_2X_2 - und eine BH_3X -Einheit zurückzuführen ist (siehe Abbildung 89).

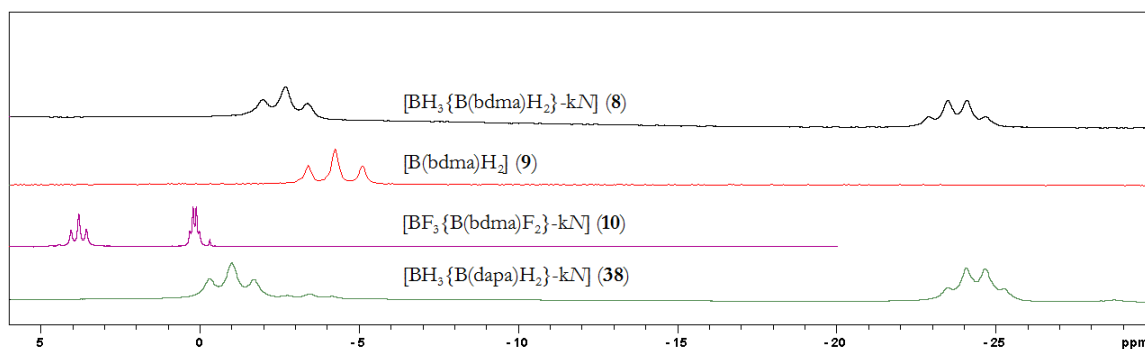
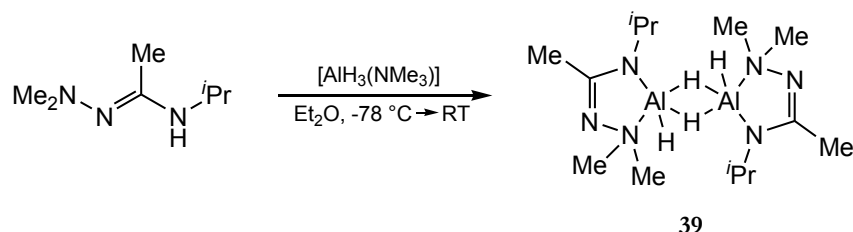


Abbildung 89: ^{11}B -NMR-Spektren der Komplexe **8**, **9**, **10** und **38** (C_6D_6 , 128 MHz, 300 K). Das schwache Signal bei ca. -3.5 ppm im untersten Spektrum kann $[\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2]$ zugeordnet werden. Für die Diskussion der Komplexe mit dem Liganden bdma siehe Kapitel 4.1.

4.4.2 Beschreibung der Verbindung $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (39)

$[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ wurde durch die Reaktion von Hdapa mit $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)]$, *in situ* erzeugt aus LiAlH_4 und $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ in Diethylether, im gleichen Lösungsmittel erhalten.



Schema 76: Darstellung von $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (39).

Der Komplex ist ein bei Raumtemperatur farbloser Feststoff, der im Feinvakuum bei erhöhter Temperatur unzerstört sublimiert werden kann. $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ wurde durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch HR-EI-Massenspektrometrie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen ähnlich wie auch die analoge Verbindung $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (**11**) nur ein Signal für die hydridischen Wasserstoffatome ($\delta_{\text{H}} = 4.55$ ppm in C_6D_6), sodass keine Unterscheidung zwischen den terminalen und den verbrückenden Aluminium-Hydrid-Liganden getroffen werden kann. Die gleiche Beobachtung kann in den IR-Spektren gemacht werden, da für die Valenzschwingung nur eine breite Bande beobachtet werden kann ($\nu_{\text{AlH}} = 1831 \text{ cm}^{-1}$). Diese Beobachtungen können als Hinweis auf vergleichsweise schwache Hydrid-Brücken gewertet werden, was auch dazu führt, dass in den EI-Massenspektren nicht der dimere Komplex $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$, sondern das Monomer $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}_2]$ detektiert wird. Im Festkörper liegt die Verbindung jedoch als über Hydrid-Brücken verbundene dimere Moleküle vor.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Sublimation im Feinvakuum bei 45°C erhalten. $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

$[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ liegt im Festkörper als über Hydrid-Brücken verbrückte, inversionssymmetrische Dimere vor (siehe Abbildung 90). Die Aluminiumatome sind trigonal bipyramidal von zwei Stickstoff- und drei Wasserstoffatomen umgeben. Der Ligand dapa besetzt eine apikale (NMe_2 : N2 und N5) und eine äquatoriale (N^iPr : N3 und N6) Position. Die verbleibenden äquatorialen und apikalen Stellen werden von Hydridliganden in Anspruch genommen, wobei das Wasserstoffatom in apikaler Position ($\text{H}2^i$ und $\text{H}4^i$) gleichzeitig verbrückend als äquatorialer Ligand des inversionssymmetrieäquivalenten Aluminiumatoms ($\text{Al}1^i$ und $\text{Al}2^i$) fungiert.

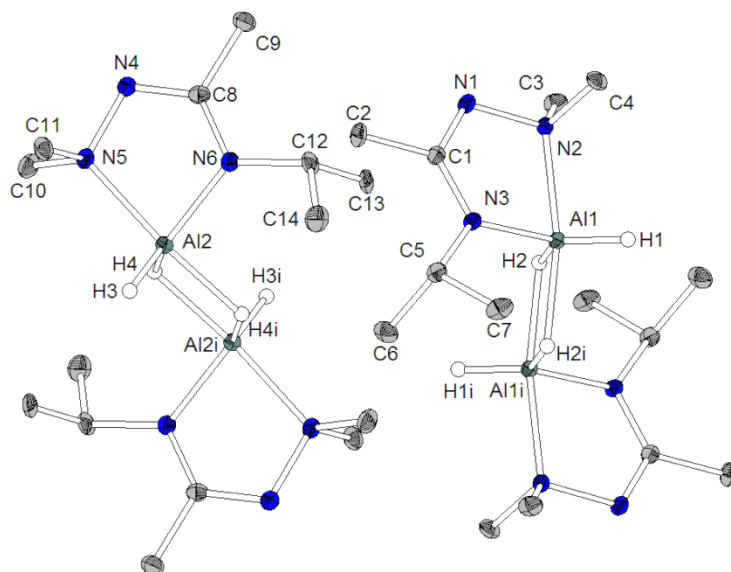


Abbildung 90: $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ im Festkörper (**38**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-N2: 2.047(3) Å, Al1-N3: 1.869(3) Å, Al2-N5: 2.044(3) Å, Al2-N6: 1.874(3) Å, Al1-H1: 1.33(4) Å, Al1-H2: 1.61(4) Å, Al1-H2ⁱ: 1.86(4) Å, Al2-H3: 1.40(4) Å, Al2-H4: 1.59(4) Å, Al2-H4ⁱ: 1.86(5) Å, C1-N1: 1.317(4) Å, C1-N3: 1.355(4) Å, N1-N2: 1.472(3) Å, C8-N4: 1.319(4) Å, C8-N9: 1.349(4) Å, N4-N5: 1.472(4) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: N2-Al1-N3: 82.2(1)°, N2-Al1-H2ⁱ: 164.8(13)°, N3-Al1-H1: 122(2)°, N3-Al1-H2: 116.7(12)°, N3-Al1-H2ⁱ: 95.0(11)°, H1-Al1-H2: 121(2)°, N5-Al2-N6: 82.03(12)°, N5-Al2-H4ⁱ: 164.6(14)°, N6-Al2-H3: 125.8(17)°, N6-Al2-H4: 117.8(15)°, N6-Al2-H4ⁱ: 95.6(14)°, H3-Al2-H4: 116(2)°

Die Abstände zwischen den Aluminiumatomen und den koordinierenden Stickstoffatomen liegen im für diese Bindungen üblichen Bereich, genauso wie auch die äquatorialen Aluminium-Wasserstoff-Bindungen (siehe Abbildung 91). An den Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen und den apikalen Wasserstoffatomen werden die schwachen verbrückenden Wechselwirkungen zwischen den Dimeren deutlich (Al1-H2^i : 1.86 Å, Al2-H4^i : 1.87 Å). Die Bindungslängen innerhalb der Liganden zeigen die Tendenz zur Delokalisierung der negativen Ladung über die NCN-Fragmente (C1-N1 : 1.32 Å, C1-N3 : 1.36 Å, C8-N4 : 1.32 Å, C8-N6 : 1.35 Å), was möglicherweise einer der Gründe dafür ist, dass die Verbindung über die hydridischen Wasserstoffatome H2ⁱ und H4ⁱ und nicht über die Imin-Stickstoffatome N1 bzw. N4 verbrückt ist.

Die Winkel um die Aluminiumatome herum weisen Werte von 82° (N2-Al1-N3 bzw. N5-Al2-N6), 95-96° (N3-Al1-H2^i bzw. N6-Al2-H4^i) sowie 116-122° (äquatoriale Liganden) auf. Die apikalen Positionen der beiden trigonalen Bipyramiden spannen einen Winkel um die Aluminiumatome von 165° (N2-Al1-H2^i und N5-Al2-H4^i) auf. Dies zeigt deutlich die verzerrt trigonal bipyramidale Koordination der Aluminiumatome.

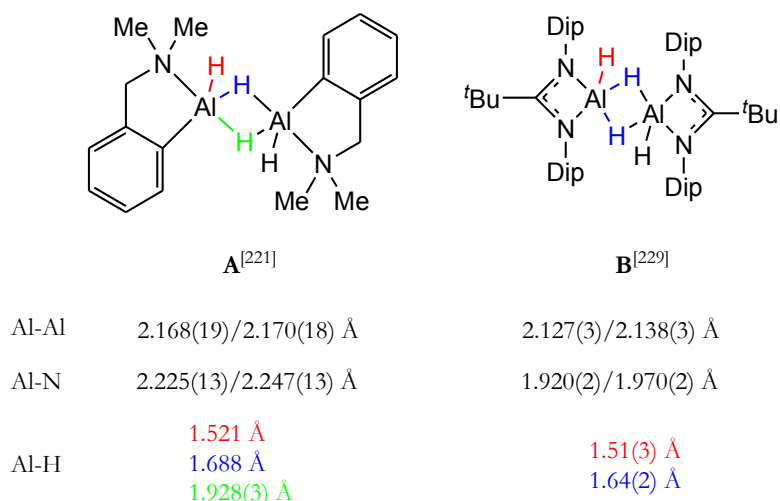


Abbildung 91: Dimere Aluminiumdihydrido-Komplexe.^[221, 229] Für Komplex **A** sind nicht alle Standardabweichungen der Aluminium-Wasserstoff-Abstände angegeben worden, Komplex **B** ist ein zentrosymmetrischer Komplex, dessen verbrückende Wasserstoffliganden dieselben Abstände zu den Aluminiumatomen aufweisen.

Im Festkörper weisen die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte intermolekulare Kontakte auf. Dabei bestehen die stärksten Wechselwirkungen zwischen einem der beiden unabhängigen Moleküle und seinen translationssymmetrieäquivalenten Pendants (siehe Abbildung 92).

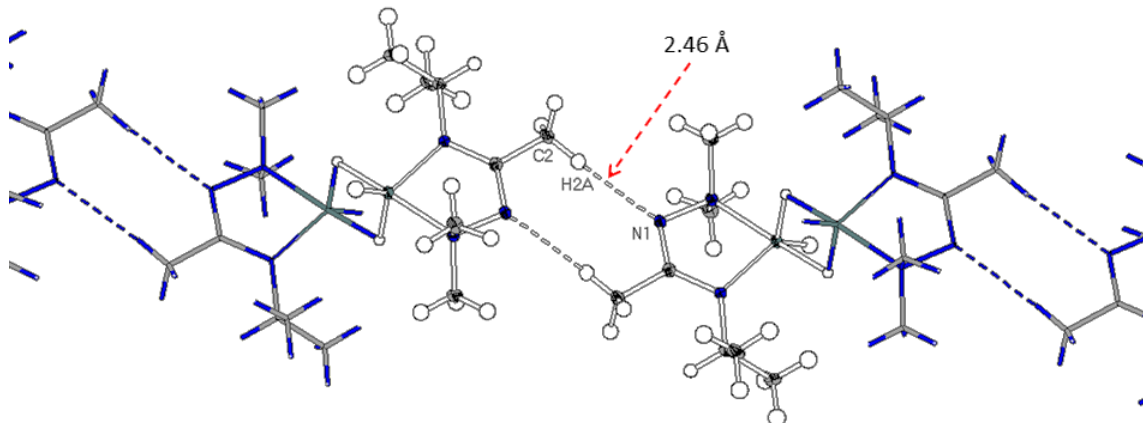


Abbildung 92: Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallverband von **39**. Der gekennzeichnete Abstand N1-H2A beträgt 2.46 Å.

Durch diese intermolekularen Wechselwirkungen kommt es zur Ausbildung eindimensionaler Stränge (oberer und unterer Strang in Abbildung 93). Zwischen diesen Strängen lagern sich die anderen unabhängigen Moleküle ein. Für sich gesehen bilden diese Moleküle ebenfalls eindimensionale Stränge, jedoch sind die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen dieser Stränge wesentlich größer als zwischen den Molekülen der anderen Strangsorte, was auf eine wesentlich schwächere Wasserstoffbrückenbindung schließen lässt (*kürzester N...H-C-Abstand: 2.91 Å, Summe der VAN DER WAALS-Radien von N und H: 3.0 Å^[30]*). Zwischen den verschiedenen Strängen gibt es keine nennenswerten Kontakte.

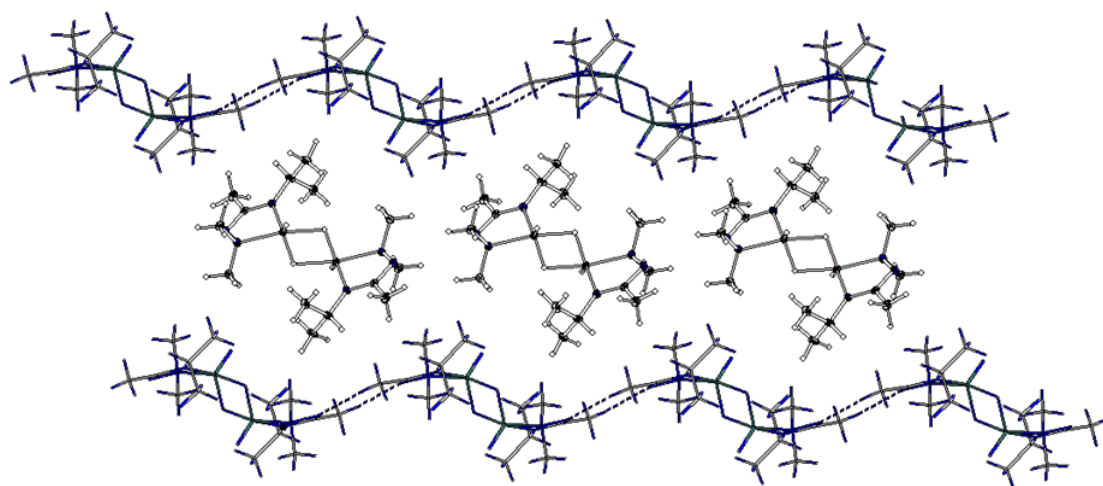


Abbildung 93: Anordnung der Stränge im Kristallverband von **39**.

Damit unterscheidet sich die Anordnung der Moleküle im Kristallverband deutlich von der Verbindung $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (**11**), was auf die höhere Basizität des dapa-Fragmentes im Vergleich zum bdma-Fragment zurückgeführt werden kann: Aufgrund des +I-Effektes der *iso*-Propyl-Gruppe kann eine Grenzformel formuliert werden, deren negative Ladung am Iminstickstoffatom weniger stark destabilisiert ist als in der entsprechenden Grenzformel des bdma-Fragmentes (siehe Abbildung 94):

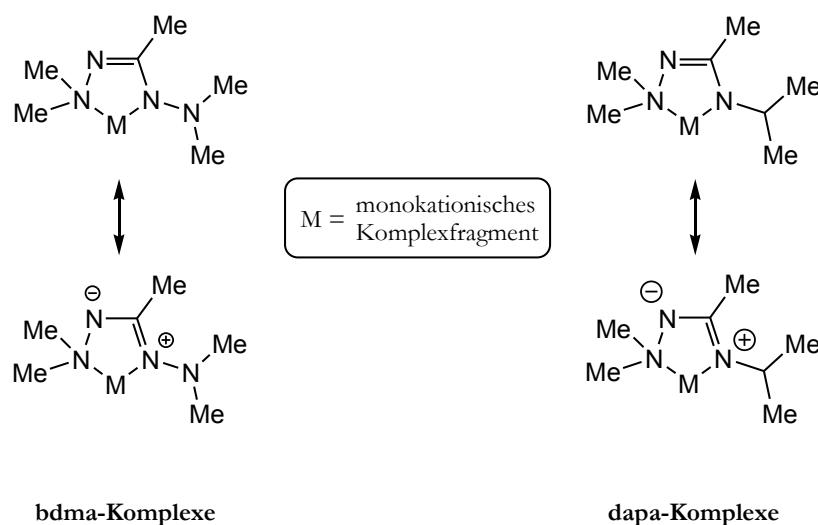


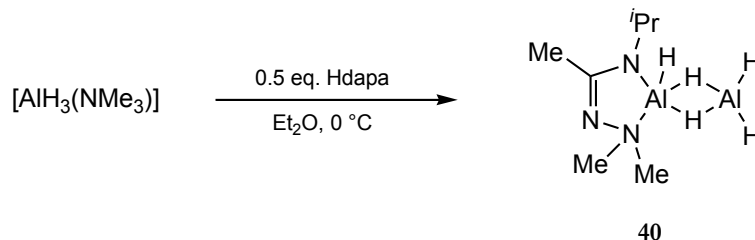
Abbildung 94: Mesomere Grenzformeln der Komplexfragmente $[\text{M}(\text{bdma})]$ (links) und $[\text{M}(\text{dapa})]$ (rechts). Die Größe der Formalladungszeichen soll die Stabilität der Ladung im Vergleich zum jeweils anderen Komplexfragment veranschaulichen.

Die erhöhte negative Partialladung am Imin-Stickstoff-Atom führt dazu, dass Wasserstoffbrückenbindungen zu den aciden Wasserstoffatomen⁶³ einer Methylgruppe eines benachbarten Moleküls ausgebildet werden können.

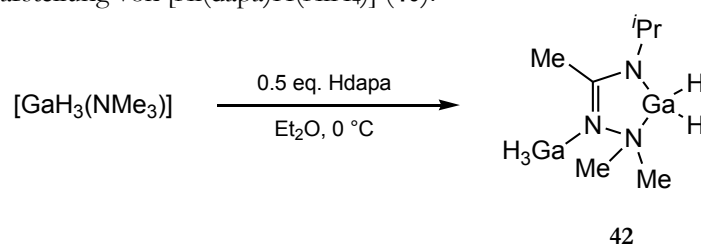
⁶³ Diese Protonen sind aufgrund der Nähe zur Imino-Gruppe CH-acide.

4.4.3 Beschreibung der Verbindungen [Al(dapa)H(AlH₄)] (**40**) und [GaH₃{Ga(dapa)H₂}- κ N] (**42**)

Aus den 2:1-Umsetzungen von Hdapa mit [MH₃(NMe₃)] konnten die entsprechenden Komplexe **40** und **42** in mäßigen Ausbeuten erhalten werden.



Schema 77: Darstellung von [Al(dapa)H(AlH₄)] (**40**).



Schema 78: Darstellung von [GaH₃{Ga(dapa)H₂}- κ N] (**42**).

40 und **42** wurden als farblose (**40**) bzw. leicht grau gefärbte (**42**) Feststoffe erhalten. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-, ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie: Für Elementaranalysen konnten die Komplexe nicht rein genug erhalten werden, und HR-EI-Massenspektrometrie führte bei den labilen Verbindungen zu keinen sinnvollen Signalzuordnungen außer dem Liganden Hdapa. Die hydridischen Liganden können in den IR-Spektren als breite Banden (**40**: 1758 cm⁻¹, **42**: 1861 cm⁻¹) beobachtet werden.

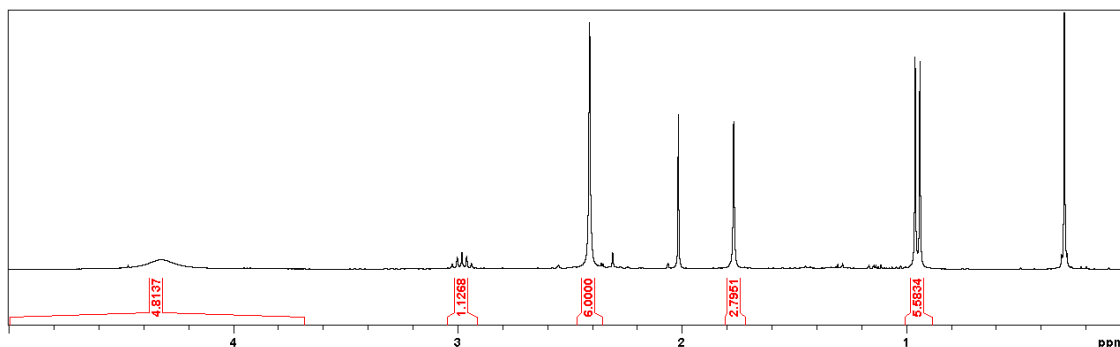


Abbildung 95: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **40** (C₆D₆, 300 MHz, 300 K). Das Signal bei 0.3 ppm kann Schliff Fett zugeordnet werden, der Ursprung des Singulets bei 2.0 ppm ist ungeklärt. Das Signal des Schliffettes geht über den oberen Rand des Spektrums hinaus.

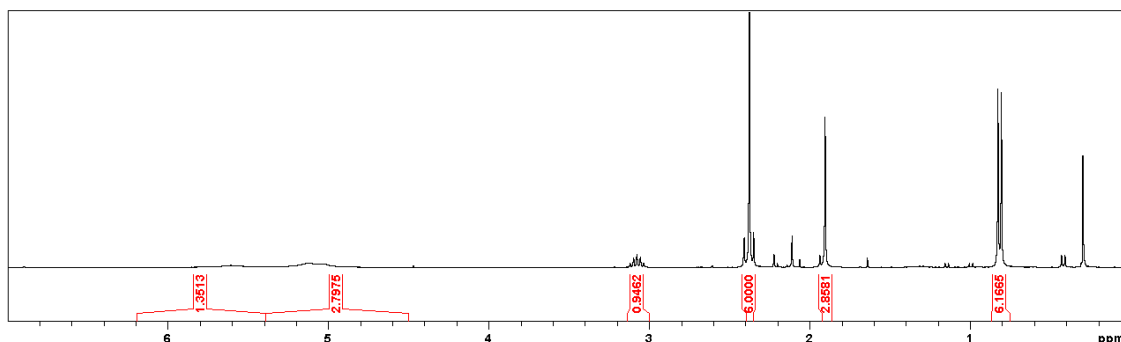
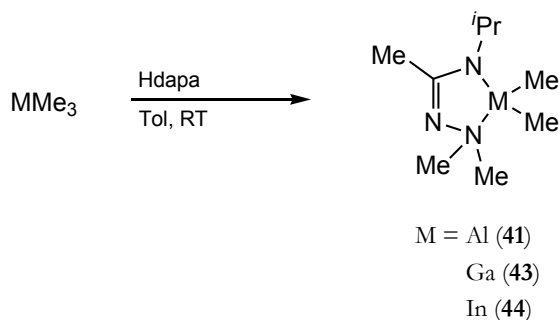


Abbildung 96: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **42** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K). Das Signal bei 2.4 ppm mit der größten Intensität geht über den oberen Rand des Spektrums hinaus.

In Abbildung 95 und 96 sind die ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe **40** und **42** abgebildet. Aus dem Spektrum von **42** kann anhand der beiden breiten Singulets bei 5.1 und 5.6 ppm vermutet werden, dass es sich wahrscheinlich um ein Addukt der Art $\text{H}_3\text{Ga} \leftarrow [\text{Ga}(\text{dapa})\text{H}_2]$ handelt, da zwei verschiedene Gallium-Hydrid-Einheiten identifiziert werden können. Im Spektrum von **40** können die Aluminium-Hydrid-Liganden nur als ein breites Singulett detektiert werden. Dies deutet daraufhin, dass sich die fünf Wasserstoffatome in direkter Nähe zueinander befinden, da ansonsten das Ligandenscrambling, das für diese Signalform verantwortlich ist, nicht möglich ist. Hinzukommt, dass die Komplexe $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (**11**) und $[\text{Al}(\text{dapa})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (**39**) eindrucksvolle Beispiele dafür sind, dass die Hydrid-Liganden bevorzugt als Brückenliganden dienen, sodass die Struktur von **40**, wie sie in Schema 77 postuliert wird, vor der für den Komplex **42** vorgeschlagenen Struktur bevorzugt wird. Genaueren Aufschluß darüber können nur Kristallstrukturanalysen geben.

4.4.4 Beschreibung der Verbindungen $[\text{Al}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**41**), $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**43**) und $[\text{In}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**44**)

Die Verbindung $[\text{M}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**41**), Ga (**43**), In (**44**)) wurden aus den Trimethylverbindungen der Gruppe 13 durch Umsetzung mit Hdapa in Toluol bei Raumtemperatur erhalten.



Schema 79: Darstellungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

41, **43** und **44** sind farblose, hexanlösliche, niedrigschmelzende Feststoffe ($T_m \approx 50^\circ\text{C}$), die im Feinvakuum und bei erhöhter Temperatur sublimieren. Sie wurden vollständig durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.⁶⁴

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Verschiebungen von den koordinierten Metallkationen (Abb. 97).

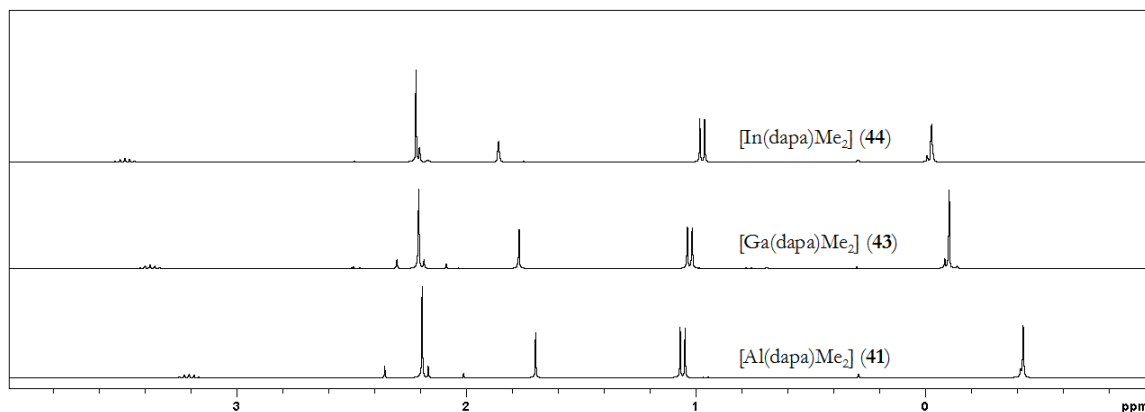


Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **41**, **43** und **44** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K). Die kleineren Signale zwischen 2.0 und 2.4 ppm sind möglicherweise auf MMe_3 -Addukte der Komplexe **41**, **43** und **44** zurückzuführen.

Die Protonen der Methylgruppen der *iso*-Propyl-Einheit erfahren eine zunehmende Hochfeldverschiebung in der Reihenfolge **41** < **43** < **44**, während die Signale der Methinprotonen, der am Metall gebundenen Methylgruppen und der zentralen Methylgruppe des Liganden einen Tieffeld-Shift erfahren. Die Signale der koordinierten Dimethylaminoeinheit liegen im Gegensatz dazu für alle Komplexe bei ca. 2.20 ppm.

Das ^1H -NMR-Muster der Verbindungen deutet auf eine Koordination über die Dimethylamino- und die *iso*-Propylamido-Einheit hin. Dieses Koordinationsmuster konnte durch Kristallstrukturanalysen belegt werden.

Für Einkristallstrukturanalysen geeignete Kristalle der Verbindungen **41**, **43** und **44** wurden durch Sublimation (10^{-2} mbar/ $45\text{--}60^\circ\text{C}$) erhalten. Sie kristallisieren alle monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

⁶⁴ Von $[\text{In}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ konnte kein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum erhalten werden. Die einzigen zu identifizierenden Signale sind dem Neutralliganden zuzuordnen. Es ist bisher unklar, ob dieser Massenpeak durch eine Verunreinigung von **44** durch Hdapa oder aber durch Zersetzungsreaktionen von **44** unter EI-Bedingungen zustande kommt.

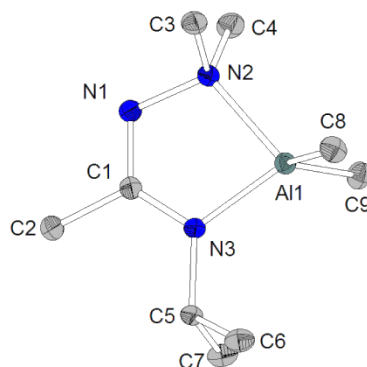


Abbildung 98: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**41**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-C8: 1.961(2) Å, Al1-C9: 1.964(2) Å, Al1-N2: 2.002(1) Å, Al1-N3: 1.884(1) Å, C1-N1: 1.315(2) Å, C1-N3: 1.348(2) Å, N1-N2: 1.483(2) Å. Ausgewählte Winkel: C8-Al1-C9: 116.7(1)°, N2-Al1-N3: 83.9(1)°.

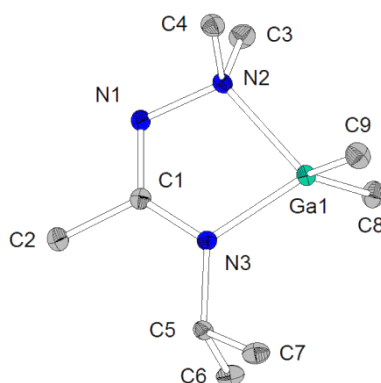


Abbildung 99: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**43**). Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-C8: 1.969(2) Å, Ga1-C9: 1.971(2) Å, Ga1-N2: 2.064(2) Å, Ga1-N3: 1.941(2) Å, C1-N1: 1.309(3) Å, C1-N3: 1.348(3) Å, N1-N2: 1.479(2) Å. Ausgewählte Winkel: C8-Ga1-C9: 121.2(1)°, N2-Ga1-N3: 81.8(1)°.

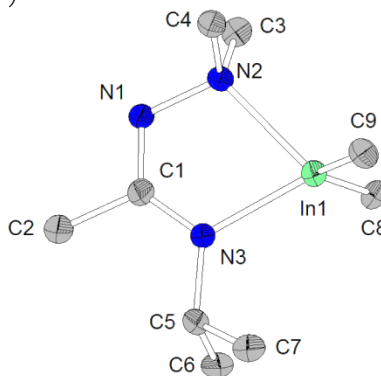


Abbildung 100: Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**44**). In1-C8: 2.170(8) Å, In1-C9: 2.150(8) Å, In1-N2: 2.271(5) Å, In1-N3: 2.152(5) Å, C1-N1: 1.309(8) Å, C1-N3: 1.338(8) Å, N1-N2: 1.487(7) Å. Ausgewählte Winkel: C8-In1-C9: 129.4(3)°, N2-In1-N3: 75.3(2)°.

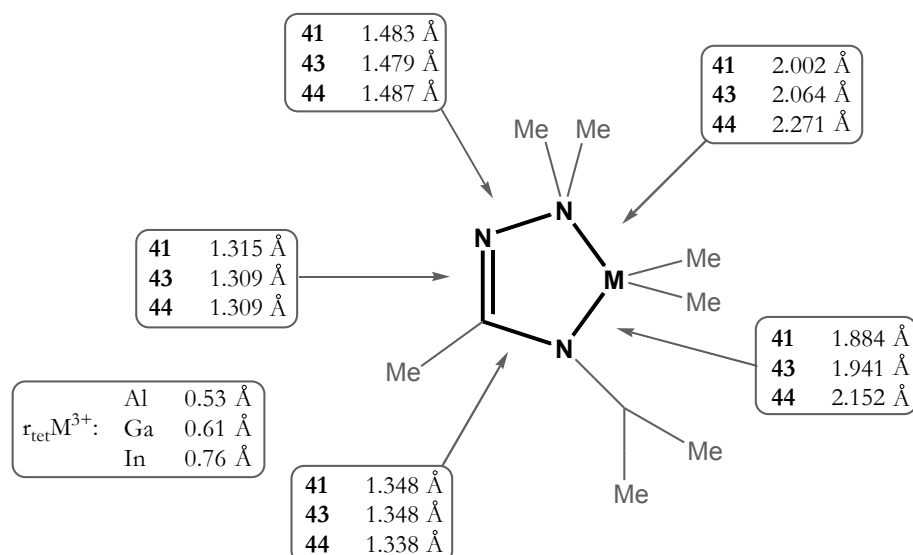


Abbildung 101: Vergleich der Abstände der drei Komplexe **41**, **43** und **44**. Der Übersicht halber wurden die Standardabweichungen nicht angegeben. Werte für die Bindungslängen der tetraedrischen Koordination entnommen aus [30].

Ein Vergleich der strukturellen Daten der Moleküle von **41**, **43** und **44** zeigt keine Auffälligkeiten: Die Unterschiede der Bindungslängen innerhalb des Heterozyklus sind entweder nicht signifikant oder auf den steigenden Ionenradius von $Al^{3+} < Ga^{3+} < In^{3+}$ zurückzuführen.

Die drei Komplexe sind verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen koordiniert (*Winkel*: C8-M-C9: Al: 116.7°, Ga: 121.2°, In: 129.4°; N2-M-N3: Al: 83.9°, Ga: 81.8°, In: 75.3°; C-M-N: Al: 109.4-115.8°, Ga: 108.4-114.1°, In: 106.9-111.7°). Die Zunahme der Winkel C8-M-C9 mit steigendem Z rührt von dem größeren Platzbedarf des Komplexfragmentes MMe_2 her, sodass dieses von der anionischen dapa-Einheit wegrückt. Dadurch wird den Methylgruppen der Metallkationen mehr Raum zur Verfügung gestellt, was zur Aufweitung des Winkels C8-M-C9 führt. Die Abstände M-C- sowie M-N liegen im Rahmen der üblichen Bindungslängen (siehe Abbildung 102).

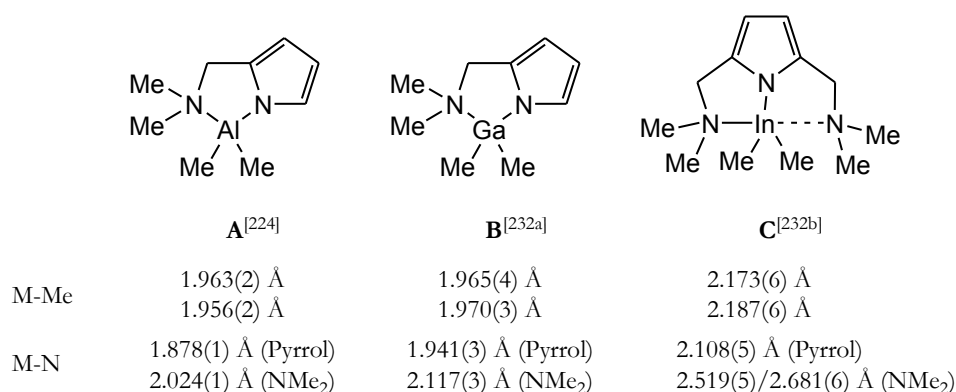


Abbildung 102: Verschiedene Gruppe 13-Dimethyl-Komplexe. [224,232a,b]

Die drei Verbindungen **41**, **43** und **44** sind isostrukturell: Im Festkörper liegen sie in einem Molekülgitter ohne auffällige intermolekulare Wechselwirkungen vor.

5 Komplexe weiterer Hauptgruppenelemente mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

5.1 Komplexe der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe

CVD-Präkursoren der Gruppe I und II: Kenntnisstand

Für das p-Doping von III-V-Halbleitern wie z. B. GaN werden unter anderem flüchtige Verbindungen der ersten und zweiten Hauptgruppe verwendet. Für diese Zwecke werden hauptsächlich β -Diketonate,^[164a-h] Alkoholate^[164c,165a-e] und (für Magnesium) Dicyclopentadienide^[166] verwendet. Dies lässt sich auf hohe thermische Stabilität der Komponenten zurückführen, die eine problemlose Verdampfung unterhalb des Zersetzungspunktes zulässt.

Weitere vielversprechende Komplexe für CVD-Verfahren sind der leichtflüchtige Komplex $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_2]$,^[167] der einen Dampfdruck von 1 mbar bei 25 °C besitzt und damit laut Aussage der Autoren der flüchtigste bekannte Magnesiumkomplex ist,⁶⁵ und der Bistetrahydridoboratkomplex $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2]$,^[168] der für die Synthese von kristallinem MgB_2 bei Temperaturen von 430-440 °C verwendet wurde.

Von CVD- oder ALD-Experimenten mit Hydriden, Hydraziden oder Amidinaten der Gruppe I und II ist bisher nicht berichtet worden. Dies ist in den ersten beiden Fällen damit zu erklären, dass die Hydride und Hydrazide aufgrund ihres salzartigen Charakters dazu neigen, dreidimensionale Raumgitter auszubilden.^[30] Die wenigen bekannten molekularen Hydride wie z.B. $[\text{NaH}(\text{BEt}_3)_4]$ ^[169a,b] oder $[\text{MgH}(\mu\text{-N}^i\text{Bu}_2)]_2$ ^[170] zersetzen ab 135 bzw. 260 °C, das gleiche gilt für molekulare Hydrazidokomplexe wie $[\text{Mg}(\text{TMSNMe}_2)_2]_2$ (Zersetzungstemperatur 107 °C).^[171]

Von den Alkalimetallen sind keine Amidinatokomplexe bekannt, die eine ausreichende Flüchtigkeit aufweisen. Es sind jedoch von der Forschergruppe um WINTER verschiedene homo- und heteroleptische Amidinato-Komplexe des Magnesiums synthetisiert worden, die gemäß den Autoren aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit attraktive Kandidaten für CVD- und ALD-Prozesse wären.^[96a,172] Entsprechende Abscheidungsversuche stehen aber bisher aus.

Hydrazidino- und Amidrazonido-Verbindungen der Gruppe I und II

In der vorliegenden Arbeit wurden homoleptische Alkalimetall- und Magnesium-Verbindungen des Liganden Hbdma dargestellt. Die Verbindungen der Art $\text{M}(\text{bdma})$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) wurden synthetisiert, um in Transmetallierungsreaktionen mit anderen Metallhalogeniden weitere bdma-Komplexe zu erhalten. Der homoleptische Magnesiumkomplex wurde dargestellt als Analogon zu dem literaturbekannten flüchtigen dimeren Komplex $[\text{Mg}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CMe}\}_2]$,^[96a] erwies sich jedoch als nichtflüchtig bei erhöhter Temperatur im Feinvakuum.

⁶⁵ Von Abscheidungsexperimenten ist bisher nicht berichtet worden.

Es ist bisher nicht gelungen, Verbindungen des Typs $M(\text{bdma})$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) oder $M(\text{bdma})_2$ ($M = \text{Mg}$) durch Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Alle Versuche, aus gesättigten Lösungen der Verbindungen durch Abkühlen oder Überschichten mit einem geeigneten Lösungsmittel einkristalline Verbindungen zu erhalten, führten zur Isolierung der reinen, pulverförmigen Feststoffe.⁶⁶ Auch die Versuche, die ionischen Verbindungen durch Zusatz von starken Donoren wie z. B. THF oder Pyridin in kristalline Derivate zu überführen, führten zur Isolierung der solvatenfreien Metallsalze. Dies lässt sich mit der hohen LEWIS-Basizität des Komplex-Fragments bdma erklären, die dazu führt, dass Neutralliganden aus der Koordinationsphäre der Kationen verdrängt werden.

Bei einer Umsetzung konnte jedoch eine lithiumhaltige Verbindung als Verunreinigung strukturell charakterisiert werden, siehe 4.1.9.

Nach Kenntnis des Autors sind zwar abgesehen von den in der Einleitung erwähnten Natriumamidrazoniden^[126a-b] keine Amidrazonido- und Hydrazidino-Verbindungen der Gruppe I und II beschrieben worden, GAESS *et al.* jedoch beschrieben im Jahre 2008 Komplexe des Lithiums und des Magnesiums, die *N*-Aminoguanidinate enthielten und als Transmetallierungsreagentien für *N*-Aminoguanidinat-Komplexe des Tantal und des Niobs dienen sollten (siehe Abbildung 103).^[104]

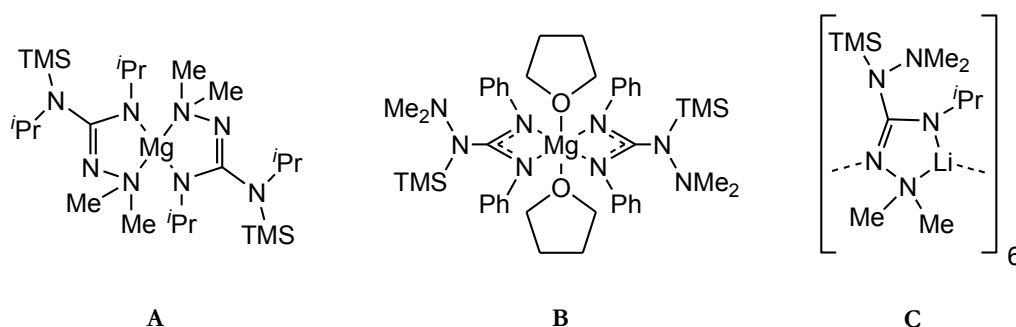
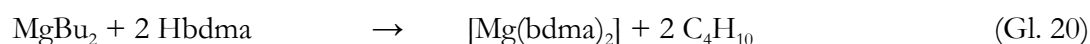
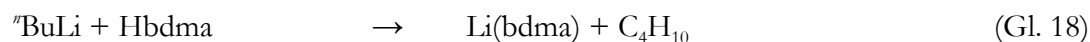
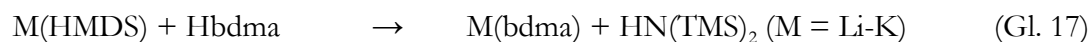


Abbildung 103: *N*-Aminoguanidinat-Komplexe des Lithiums und des Magnesiums.^[104]

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die binären Verbindungen $\text{Li}(\text{bdma})$, $\text{K}(\text{bdma})$, $\text{Na}(\text{bdma})$ und $[\text{Mg}(\text{bdma})_2]$ durch die Reaktion der Magnesium- bzw. Alkaliamide, -hydride oder -alkyle mit Hbdma gewonnen (Gl. 16-20):



⁶⁶ Eine Ausnahme bildet $\{\text{Li}(\text{Hmdma})\}$, welches sich in keinem Lösungsmittel lösen ließ. Es wurde versucht, den Feststoff in Diethylether, THF oder Benzol (in jedem Fall auch unter Zusatz von Pyridin) zu lösen.

Die Verbindungen Li(bdma) (**45**), Na(bdma) (**46**), K(bdma) (**47**) und [Mg(bdma)₂] (**48**) sind farblose luftempfindliche Feststoffe, die sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan lösen, aber eine ausgeprägte Löslichkeit in etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF aufweisen.

Alle Verbindungen wurden per ¹H-, ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalyse (mit Ausnahme von [Mg(bdma)₂]) charakterisiert. Von den Komplexen konnten keine aussagekräftigen Massenspektren erhalten werden, was wahrscheinlich auf das Vorliegen von polymeren Strukturen zurückzuführen ist. Dies verhindert das Verdampfen der Substanzen im Vakuum und damit die Detektion in EI-Massenspektrometern. Die starke BRØNSTED-Basizität des bdma-Liganden führt zur Hydrolyse bei dem Versuch, ESI-Massenspektren zu erhalten.

Die Ausbildung von Koordinationspolymeren erklärt auch das Löslichkeitsverhalten. Desweiteren führt die ausgeprägte LEWIS-Basizität des deprotonierten Liganden dazu, dass die Synthese von Komplexen wie z. B. [Li(bdma)(THF)_n] oder [Mg(bdma)₂py₂] nicht gelingt: Werden die Verbindungen **45-48** in THF gelöst bzw. in THF-Lösung mit Pyridin versetzt, werden nach Abdampfen des Lösungsmittels nur die solvatfreien Verbindungen **45-48** isoliert. Auch dieser Befund unterstützt die Vermutung, dass die Komplexe als Koordinationspolymere vorliegen. Bislang ist es nicht gelungen, Einkristalle zu züchten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet gewesen wären, um die polymere Struktur zu belegen.

Die Alkali-Verbindungen **45-47** eignen sich als Transmetallierungsreagentien zu Darstellung weiterer Komplexe.

5.2 Komplexe der Gruppe 14 mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethyl-aminoacetamidinat (bdma)

Gruppe 14-Komplexe in der CVD: Kenntnisstand

Eine dominierende Rolle in CVD-Prozessen zur Abscheidung von Gruppe 14-haltigen Phasen haben die Chloride (SiCl₄,^[260a] SnCl₄^[260b]), die Hydride (CH₄,^[261] SiH₄,^[260a, 262a,b] GeH₄^[263]) und die Alkylverbindungen (GeMe₄, SnMe₄).^[264] Alle Verbindung erfüllen die Anforderungen an CVD-Präkursoren, dass sie bei Raumtemperatur Gase oder leichtflüchtige Flüssigkeiten sind. Aus diesem Grund sind andere Präkursoren wie Hydrazide oder Amidinate bisher weit weniger in den Fokus gerückt.

Hydrazide in der CVD der Gruppe 14 Metalle.

Für die Synthese von Siliciumcarbonitrid, einem Material mit vielfältigen Eigenschaften,^[174,265] wurden bisher Hexamethyldisilazan und Hexamethylcyclotrisilazan verwendet.^[266a,b] 2003 stellten SMIRNOVA *et al.* aus den silylierten Hydrazinen SiMe₂H(NHNMe₂) und SiMe₂(NHNMe₂)₂ amorphes Siliciumcarbonitrid dar.^[266,267]

Von den anderen Gruppe 14-Elementen sind keine Präkursoren auf Basis von Hydrazinen bekannt.

Amidinate und Guanidinate in der CVD der Gruppe 14 Metalle

Amidinato- und Guanidinato-Komplexe sind bisher in Abscheidungsexperimenten kaum beschrieben worden. Die einzigen Beispiele beschränken sich auf zwei Patente:

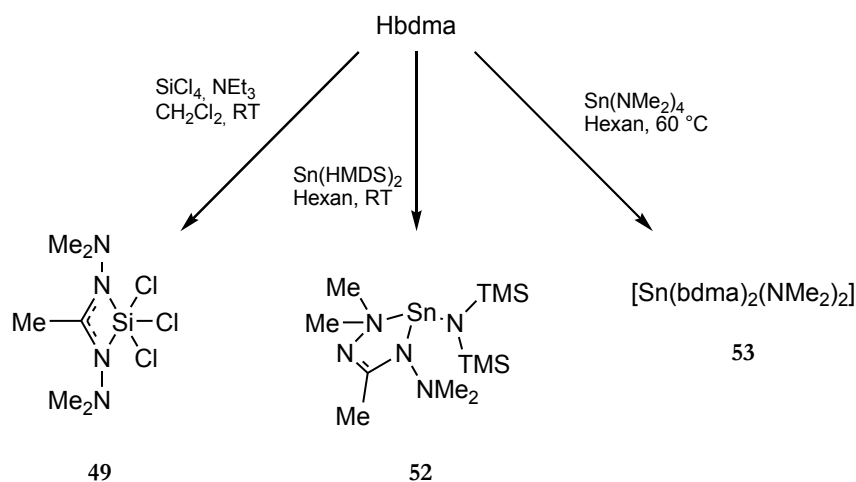
So soll der Komplex $[\text{Sn}\{(\text{NMe})_2\text{CMe}\}_4]$ durch eine Salzeliminierungsreaktion zugänglich und für die Darstellung von Zinnoxid-Schichten geeignet sein. Weitere Charakterisierungen oder Beschreibungen von Abscheidungsexperimenten blieben aus.^[268]

Kurze Zeit später erschien ein Patent, in dem die Synthesen heteroleptischer Guanidinato-Komplexe des Germaniums beschrieben wurden, die in Abscheidungsexperimenten im Temperaturbereich von 200 bis 250 °C reine Germanium-Schichten bilden sollen.^[269]

Amidrazonido- und Hydrazidino-Komplexe der Gruppe 14

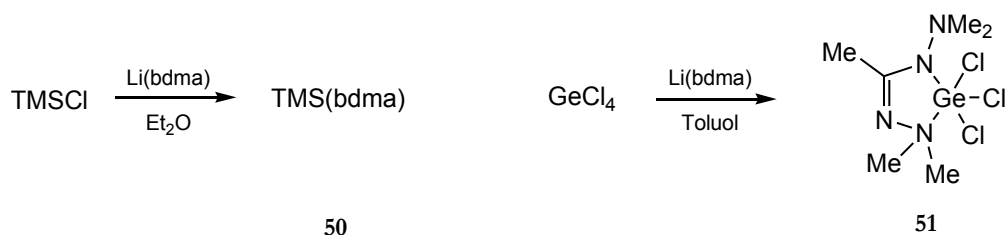
Nach Kenntnisstand des Autors sind bisher keine Amidrazonido- oder Hydrazidino-Komplexe der Gruppe 14 beschrieben worden: Im Folgenden werden die neuen, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplexe vorgestellt.

Ausgehend vom Neutralliganden Hbdma konnten eine Handvoll neuer Hydrazidin-Komplexe der Gruppe 14-Elemente Silicium, Germanium und Zinn synthetisiert werden:



Schema 80: Übersicht der aus Hbdma dargestellten Gruppe 14-Komplexe. **49**, **52** und **53** wurden mittels NMR-spektroskopischer, EI-massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden charakterisiert. Darüber hinaus konnten die Festkörperstrukturen von **49** und **52** durch Röntgenbeugung bestimmt werden.

Aus Salzeliminierungsreaktionen der Alkaliverbindungen **45-47** mit TMSCl und GeCl_4 konnten weitere Komplexe erhalten werden (siehe Schema 81):



Schema 81: Synthese der Komplexe **50** und **51**. Die beiden Komplexe wurden mittels NMR-spektroskopischer Methoden charakterisiert. Für **51** konnte zusätzlich die Kristallstruktur bestimmt werden.

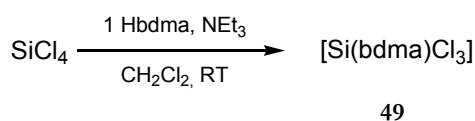
Die Verbindungen **49** und **51-53** sind farblose Feststoffe bei Raumtemperatur, TMS(bdma) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich unzersetzt unter vermindertem Druck destillieren lässt. Alle Verbindungen wurden per NMR-Spektroskopie charakterisiert. Während die Komplexe **49** und **51-53** auch durch HR-EI-Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalysen identifiziert werden konnten, scheiterten die Versuche, TMS(bdma) (**50**) durch HR-EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse zu charakterisieren. Die Gründe sind die hohe Flüchtigkeit, die eine konstante Einwaage verhindert und die schwache Silicium-Stickstoff-Bindung, die dazu führt, dass nur ein TMS^+ -Signal im Massenspektrum detektiert werden kann.

Von den Komplexen **49**, **51** und **52** konnten durch Röntgenbeugungsmethoden die Festkörperstrukturen bestimmt werden.

Im Folgenden werden die Verbindungen **49-53** sowie das Derivat $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**54**), welches durch die Umsetzung von **53** mit TMSCl erhalten wird, diskutiert.

5.2.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (**49**)

Die Verbindung $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ wurde durch die Reaktion von Hbdma mit Siliciumtetrachlorid in Dichlormethan in Anwesenheit von Triethylamin erhalten:



Schema 82: Synthese von $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (**49**).

Die Ausbeute bei der Reaktion beträgt nach Umkristallisation 28 %. Eine Darstellung über die Salzeliminierungs-Route ausgehend von SiCl_4 und Li(bdma) erscheint sinnvoll, da bei der oben gewählten Reaktionsführung ein möglicher Reaktionspfad die Bildung von Chlorokomplexen des Siliciums ($[\text{SiCl}_5]^-$, $[\text{SiCl}_6]^{2-}$) darstellt.

Die Existenz der Verbindung wurde anhand spektroskopischer (^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie), massenspektrometrischer (HR-EI-MS), elementaranalytischer Methoden sowie durch eine Kristallstrukturanalyse belegt. EI-MS sowie CHN zeigen deutlich, dass die Verbindung der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Si}$ entspricht. Die NMR-Spektren zeigen bei

Raumtemperatur zwei Singulettts (^1H -NMR: 1.58 bzw. 2.54 ppm; ^{13}C -NMR: 8.9 bzw. 46.4 ppm) für die Methylgruppe sowie die Dimethylaminoeinheiten, was auf eine symmetrische Koordination um das Silicium und damit auf eine amidinartige Bindung des Liganden hinweist. Im Gegensatz dazu zeigt die Kristallstrukturanalyse ein deutliches asymmetrisches Koordinationsmuster (siehe Abbildung 104).

Versuche, die den Amidinat-Komplexen $[\text{Si}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CMe}\}\text{Cl}_2]$ ^[279] und $[\text{Si}(\text{APyTMS})_2\text{Cl}_2]$ ^[276], 67] analoge Verbindung $[\text{Si}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ durch Reaktion von SiCl_4 mit zwei Äquivalenten $\text{Li}(\text{bdma})$ oder $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ mit einem Äquivalent $\text{Li}(\text{bdma})$ zu erhalten, haben sich bisher als wenig erfolgreich erwiesen. Bei den Umsetzungen wird ein wachsartiger Feststoff erhalten, dessen NMR-Spektren nicht interpretierbar sind. Ebensov wenig Aufschluß über die Zusammensetzung ergeben die Elementaranalysen. In HR-EI-Massenspektren kann jedoch neben vielen Ligandfragmenten und dem monosubstituierten Komplex $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ der Molekülionenpeak von $[\text{Si}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ nachgewiesen werden. Möglicherweise ist die hohe Elektronendichte des koordinierten bdma-Liganden dafür verantwortlich, dass die Zweitsubstitution eines Chlorides durch ein weiteres bdma-Anion nicht vollständig abläuft. Eine andere Möglichkeit ist, dass das Siliciumatom durch die drei Chloratome und den koordinierten bdma-Liganden sterisch abgeschirmt wird, sodass keine weitere Substitution stattfinden kann. Eine ähnliche Beobachtung ist von MITZEL *et al.* gemacht worden: Bei dem Versuch, $\text{Si}\{\text{N}(\text{Me})\text{NMe}_2\}_4$ durch Salzeliminierung aus SiCl_4 und LiNMeNMe_2 zu synthetisieren, konnten die Autoren das homoleptische Siliciumhydrazid nur in Spuren nachweisen neben dem Hauptprodukt $\text{SiCl}_2(\text{NMeNMe}_2)_2$.^[280] Dies erklärten die Autoren mit dem kleinen Kovalenzradius von Si^{4+} , der der vollständigen Substitution der Chlorid-Ionen entgegenwirkt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass der homoleptische Komplex $\text{Si}(\text{NHNMe}_2)_4$ aus SiCl_4 und H_2NNMe_2 , also unter wesentlich mildereren Bedingungen, zugänglich ist.^[281]

$[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ kristallisiert lösungsmittelfrei aus einer heißgesättigten Hexan-Lösung. **49** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ und weist vier Moleküle in der Elementarzelle auf.

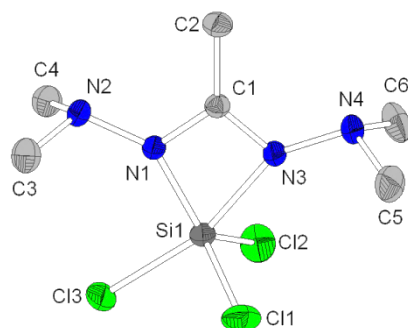


Abbildung 104: Molekülstruktur von $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (**49**). Ausgewählte Bindungslängen: Si1-Cl1: 2.062(1) Å, Si1-Cl2: 2.061(1) Å, Si1-Cl3: 2.124(1) Å, Si1-N1: 1.785(2) Å, Si1-N3: 1.982(2) Å, C1-N1: 1.357(3) Å, C1-N3: 1.295(4) Å, N1-N2: 1.416(3) Å, N3-N4: 1.421(3) Å.

⁶⁷ APyTMS ist die Abkürzung für das Anion des 2-(Trimethylsilylamino)-6-methylpyridins (Abb. 105, **A**).

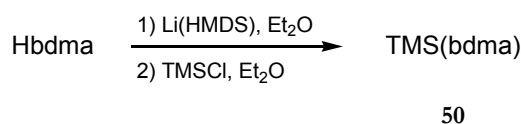
Das Siliciumatom ist verzerrt trigonal bipyramidal von zwei Stickstoffatomen (eine axiale, eine äquatoriale Position) und von drei Chloratomen (zwei axiale, eine äquatoriale Position) umgeben. Die Bindungslängen zwischen dem Siliciumatom und den äquatorialen Chloratomen sind vergleichsweise kurz (Si1-Cl1, Si1-Cl2: 2.06 Å; Lit.: 2.07-2.10 Å),^[266a-d] im Gegensatz dazu liegt der Silicium-Chlor_{axial}-Abstand im üblichen Bereich (Si1-Cl3: 2.12 Å; Lit.: 2.11-2.15). Die Abstände zwischen den Silicium- und den Stickstoffatomen variieren stark: Der Si-N_{axial}-Abstand ist mit 1.98 Å um rund 0.2 Å länger als der Abstand Si-N_{äquatorial} (1.78 Å), was im Einklang mit den veröffentlichten Silicium-Amidinat-Komplexen ist (siehe Abbildung 105).

	A ^[276]	B ^[283]	C ^[284]
Si-N	1.753(5) Å (eq) 1.975(5) Å (ax)	1.780(3) Å (eq) 1.931(3) Å (ax)	1.7831(10) Å (eq) 1.8684(8) Å (ax)
Si-Cl	2.058(2)/2.062(3) Å (eq) 2.107(3) Å (ax)	2.0711(14)/2.1005(14) Å (eq) 2.1449(14) Å (ax)	2.0778(3)/2.0900(3) Å (eq) 2.1669(3) Å (ax)

Abbildung 105: Verschiedene Silicium-Amido-Chloro-Komplexe.^[276,283,284]

5.2.2 Beschreibung der Verbindung TMS(bdma) (50)

TMS(bdma) kann durch die Reaktion von Li(bdma) mit einem leichten Überschuss an TMSCl in Diethylether bei Raumtemperatur dargestellt werden.



Schema 83: Synthese von TMS(bdma) (50).

TMS(bdma) ist eine bei Raumtemperatur flüssige farblose Verbindung.

Neben Li(bdma) sind auch andere ionische bdma-Übertragungsreagentien wie z. B. Na(bdma), K(bdma) oder [Zn(bdma)₂] zur Synthese geeignet, Triebkraft ist die Alkalihalogenid-Eliminierung bzw. die Ummetallierung vom unedleren Zink auf Silicium und das Ausfällen des schwerlöslichen [Zn(bdma)Cl]. Die Alkaliverbindungen **45-47** können *in situ* aus ⁿBuLi oder M(HMDS) (M = Li, Na, K) und TMSCl erzeugt werden: Das bei der Synthese freigesetzte HN(TMS)₂ (aus M(HMDS)) kann bei der Aufarbeitung zusammen mit TMSCl und Spuren von Neutralligand Hbdma durch Destillation entfernt werden. Fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck liefert TMS(bdma) in Ausbeuten von ca. 80 %.

50 wurde durch ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Derivatisierung charakterisiert.

Wie bei den meisten flüssigen und flüchtigen Komplexen mit dem Liganden bdma war es nicht möglich, eine CHN-Analyse durchzuführen, da die Verbindung **50** zu flüchtig für die benötigte konstante Einwaage ist. Massenspektrometrische Untersuchungen blieben ebenfalls erfolglos, da unter EI-Bedingungen nur das Signal der TMS^+ -Einheit detektiert wird, unter ESI-Bedingungen werden nur Fragmente gefunden, die dem Neutralliganden Hbdma zugeordnet werden können. Bisher ist es nicht gelungen, Einkristalle von $\text{TMS}(\text{bdma})$ zu gewinnen, da die Verbindung einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt ($< -30^\circ\text{C}$) und sehr gut löslich ist in den gängigen Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlormethan oder Pentan, sodass **50** aus den genannten Lösungsmitteln auch bei -84°C nicht auskristallisiert.

Aus $\text{TMS}(\text{bdma})$ lassen sich jedoch verschiedene Komplexe wie z. B. $[\text{BF}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**9**), $[\text{Ti}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{py}]$ (**59**) oder $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**) darstellen. Somit eignet sich die Derivatisierung als weitere Charakterisierungsmethode, da diese Komplexe unter den gleichen Bedingungen nicht aus dem Neutralliganden Hbdma erhalten werden können.

$\text{TMS}(\text{bdma})$ zeigt in den ^1H -NMR-Spektren eine hohe Moleküldynamik, die wahrscheinlich auf der Isomerisierung von **50** entsprechend einer 1,3-Silyl-Umlagerung beruht. Bei Raumtemperatur sind die Signale der Dimethylamino-Gruppen stark verbreitert und koaleszieren, während ein Spektrum bei 193 K deutlich vier grundlinienseparierte Singulets aufweist.

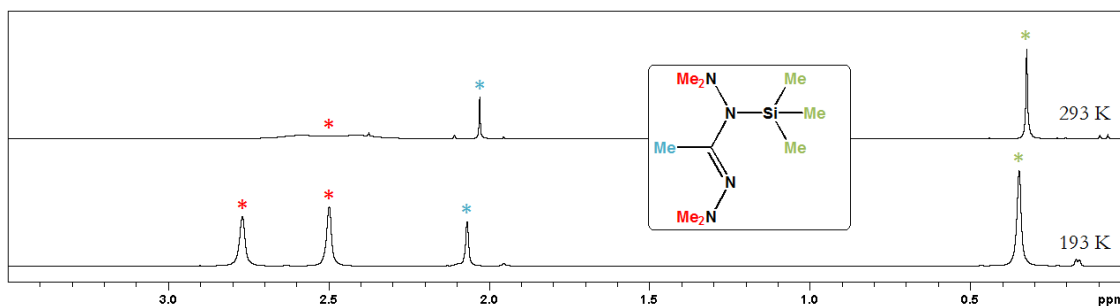
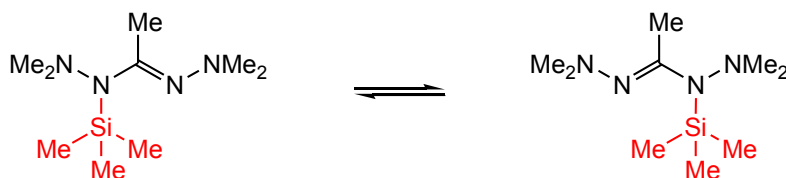


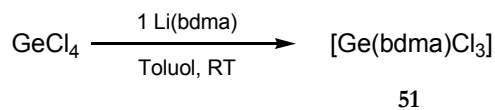
Abbildung 106: ^1H -NMR-Spektren von $\text{TMS}(\text{bdma})$ bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz). *: Signal der Trimethylsilylgruppe; *: Signal der zentralen Methylgruppe; *: Signal(e) der Dimethylamino-Einheiten.



Schema 84: Isomerisierung der Verbindung $\text{TMS}(\text{bdma})$ (**50**) durch eine 1,3-Silyl-Umlagerung der Trimethylsilylgruppe.

5.2.3 Beschreibung der Verbindung [Ge(bdma)Cl₃] (**51**)

Die Verbindung [Ge(bdma)Cl₃] wurde durch die Reaktion von GeCl₄ mit einem Äquivalent Li(bdma) in Toluol bei Raumtemperatur erhalten:



Schema 85: Synthese von [Ge(bdma)Cl₃] (**51**).

Die Existenz der Verbindung wurde anhand spektroskopischer (¹H-, ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie), massenspektrometrischer (HR-EI-MS) und elementaranalytischer Methoden sowie durch eine Kristallstrukturanalyse belegt. EI-Massenspektren sowie CHN zeigen deutlich, dass die Verbindung der Summenformel C₆H₁₅Cl₃GeN₃ entspricht.

Im Gegensatz zur Verbindung [Si(bdma)Cl₃] werden in den NMR-Spektren drei Singulets beobachtet (¹H-NMR: δ_H = 1.79, 2.29 bzw. 2.70 ppm; ¹³C-NMR: δ_C = 18.9, 45.9 bzw. 47.3 ppm), was auf eine asymmetrische, nicht amidinartige Koordination des Liganden hinweist. Dies konnte anhand einer Kristallstrukturanalyse der Verbindung **64** belegt werden (siehe Abbildung 107). Bei **51** konnte bei dem Versuch, die verbliebenen Chloratome durch weitere Äquivalente des lithiierten Liganden zu substituieren, das gleiche Ergebnis beobachtet werden wie beim Komplex **51**: Es wurden wachsartige Substanzen isoliert, deren ¹H-NMR-Spektren nicht interpretierbar waren.

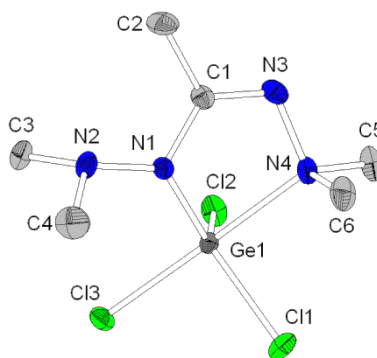


Abbildung 107: Molekülstruktur von [Ge(bdma)Cl₃] (**51**). Ausgewählte Bindungslängen: Ge1-Cl1: 2.181(1) Å, Ge1-Cl2: 2.157(1) Å, Ge1-Cl3: 2.232(1) Å, Ge1-N1: 1.894(3) Å, Ge1-N4: 2.133(3) Å, C1-N1: 1.379(5) Å, C1-N3: 1.294(5) Å, N1-N2: 1.397(4) Å, N3-N4: 1.462(5) Å.

[Ge(bdma)Cl₃] kristallisiert lösungsmittelfrei aus einer heißgesättigten Hexan-Lösung aus. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*12₁1 und weist zwei Moleküle in der Elementarzelle auf. Der Komplex ist trigonal bipyramidal von drei Chloratomen (eine apikale und zwei äquatoriale Positionen) und zwei Stickstoffatomen (eine apikale und eine äquatoriale Position) koordiniert (Winkel in der äquatorialen Ebene: N1-Ge1-Cl: 116° und 132°, Cl1-Ge1-Cl2: 111°). Das anionische Stickstoffatom (N1) liegt in der äquatorialen Ebene, während die Aminofunktion (N4) eine der apikalen Positionen besetzt. Diese Struktur ist im Einklang mit dem VSEPR-

Modell, da die größten Liganden (Cl und Amid gemessen an ihrer Elektronendichte) in der äquatorialen Ebene liegen und damit den größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen. Die Bindungslängen der Germanium-Chlor-Bindungen liegen zwischen 2.16 Å und 2.23 Å, wobei die längere Bindung zwischen dem Germaniumatom und dem Chloratom besteht, welches in der apikalen Position liegt (Ge1-Cl3). Die Bindungslängen der Germanium-Stickstoff-Bindungen betragen 1.89 Å für die amidische Bindung (Ge1-N1) und 2.13 Å für die Amin-Bindung (Ge1-N4). Die Germanium-Amid- und Germanium-Chlor-Abstände sind damit im Rahmen der publizierten Bindungslängen. Für die Germanium-Donor-Bindung sind Vergleiche schwer zu finden. Die Germanium-Amin-Bindung des von LORENZ *et al.* berichteten Ferrocenylamin-Derivat ist deutlich länger,^[285] was auf den flexibleren bdma-Liganden zurückgeführt werden kann (Abbildung 108, A).

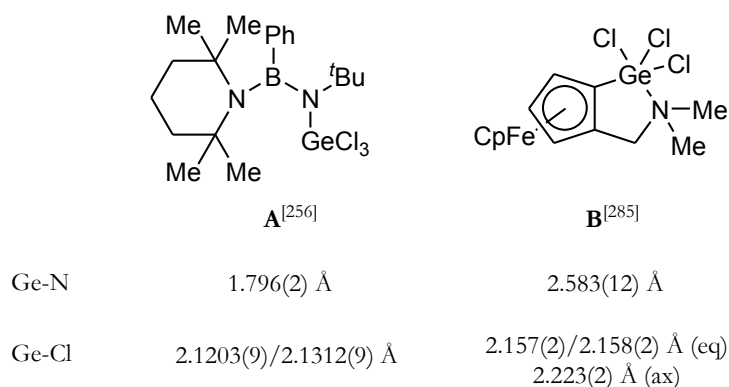
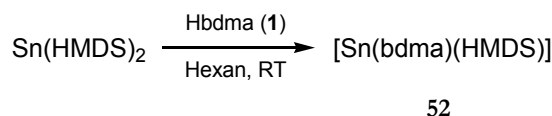


Abbildung 108: Verschiedene Germanium-Chloro-Amido-Komplexe.^[256,285]

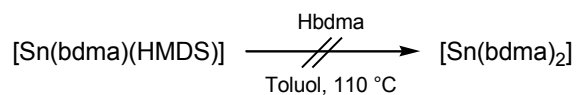
5.2.4 Beschreibung der Verbindung [Sn(bdma)(HMDS)] (52)

[Sn(bdma)(HMDS)] wurde als blassgelber Feststoff aus der Reaktion von Sn(HMDS)₂ mit Hbdma in Hexan gewonnen.



Schema 86: Darstellung der Verbindung [Sn(bdma)(HMDS)] (52).

Die verbleibende HMDS-Einheit ist gegenüber weiteren Äquivalenten Hbdma unreaktiv, eine vollständige Substitution der Silylamid-Liganden unter Bildung des homoleptischen Komplexes [Sn(bdma)₂] gelingt auch unter verschärften Bedingungen nicht (110°C, Toluol).



Schema 87: Unzugänglichkeit von $[\text{Sn}(\text{bdma})_2]$ aus $[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$ und Hbdma.

Bei den ersten Synthesen dieser Verbindung, die darauf abzielten, beide HMDS-Einheiten zu verdrängen, zeigte sich, dass ein Überschuss des Liganden dazu führt, dass die Reaktionsprodukte als Öle gewonnen werden, die sich häufig schwer aufreinigen lassen.⁶⁸ Diese Beobachtung kann häufig bei Komplexsynthesen gemacht werden, bei denen der Neutralligand eingesetzt wird. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Neutralligand und den Zielkomplexen zurückzuführen.

$[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$ zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit in den ^1H -NMR-Spektren (siehe Abbildung 109).

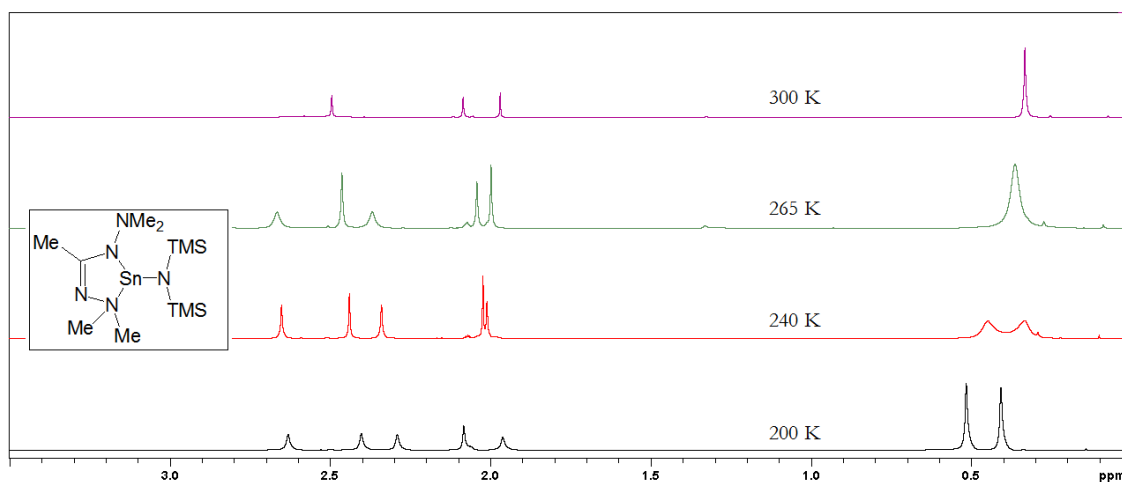


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektren von **52** bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz).

Während bei Raumtemperatur vier scharfe Singuletts und ein ca. 0,5 ppm breites Signal (bei 2,5 ppm) beobachtet werden, dekoalesziert das breite Signal bei Temperaturen von ca. -10°C zu zwei scharfen Singuletts. Diese Dekoaleszenz wird auf die gehinderte Rotation um die N3-N4-Bindung zurückgeführt (siehe Abbildung 110). Bei tieferen Temperaturen (ca. -30°C) beginnt das Signal der HMDS-Gruppe, in die beiden magnetisch unterschiedlichen Trimethylsilyl-Gruppen aufzuspalten, was auf die gehinderte Rotation um die Sn1-N5-Achse (siehe Abbildung 110) zurückzuführen ist.

⁶⁸ So gelang es, aus der Umsetzung von $\text{Sn}(\text{HMDS})_2$ mit zwei Äquivalenten Hbdma erst nach wochenlanger Lagerung des zuerst isolierten Öls das Produkt als Feststoff zu isolieren, während die äquimolare Umsetzung von $\text{Sn}(\text{HMDS})_2$ mit einem Äquivalent Hbdma in Hexan das Produkt als Feststoff liefert ohne zwischenzeitliche Isolation eines Öls.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 33.7 ppm⁶⁹ beobachtet. Ein Vergleich mit anderen (dreifach) koordinierten Zinn(II)-Amido-Komplexen in C_6D_6 oder d^8 -Toluol zeigt, dass die ^{119}Sn -Verschiebung in $[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$ eine starke Hochfeldverschiebung aufweist:

Substanz	δ_{Sn}
$[\text{Sn}(\text{HMDS})_2]$	776 ppm (C_6D_6) ^[270]
$[\text{Sn}(\text{dmba})\{\text{N}(\text{TMS})\text{Dip}\}]$ ⁷⁰	326.9 ppm (C_7D_8) ^[271]
$[\text{Sn}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CH}_2\}_2]_2$	386 ppm (C_6D_6) ^[272]
$[\text{Sn}\{\text{N}(\text{Dip})\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2\text{O}]$	172 ppm (C_6D_6) ^[272]
$[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$	33.7 ppm (C_6D_6)

Tabelle 12: ^{119}Sn -Verschiebung verschiedener Zinn-Komplexe.

Diese Hochfeldverschiebung ist auf die hohe Elektronendichte am ^{119}Sn -Kern zurückzuführen, die vom elektronenreichen Liganden induziert wird. Hinzu kommt, dass häufig von einer Hochfeldverschiebung in Zinn(II)-Komplexen berichtet wird, wenn die Koordinationszahl erhöht wird, was mit dem Chelat-Liganden bdma gewährleistet wird.^[273,274] Die deutliche Verschiebung im Vergleich zu den anderen Komplexen (siehe Tabelle 12) zeichnet bdma als sehr elektronenreichen σ -basischen Liganden aus.

Einkristalle der Verbindung wurden aus einer gesättigten Hexanlösung durch Kühlen auf -23°C erhalten. $[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$ kristallisiert lösungsmittelfrei monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen umgeben (die vierte Tetraeder-Ecke wird von dem freien Elektronenpaar des Sn(II) eingenommen). Die Abstände zwischen dem Zinnatom und den koordinierenden Stickstoffatomen liegen zwischen 2.14 und 2.31 Å (Sn1-N5 : 2.14 Å, Sn1-N3 : 2.16 Å, Sn1-N2 : 2.31 Å) und sind damit im Bereich der üblichen Zinn-Stickstoffabstände (siehe Abbildung 111).

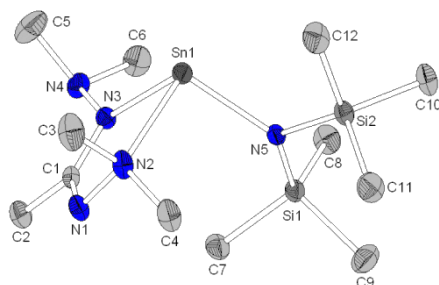


Abbildung 110: Molekülstruktur von $[\text{Sn}(\text{bdma})(\text{HMDS})]$ (**52**). Ausgewählte Bindungslängen: Sn1-N2: 2.308(3) Å, Sn1-N3: 2.159(2) Å, Sn1-N5: 2.139(3) Å, Si1-N5: 1.736(2) Å, Si2-N5: 1.737(3) Å, C1-N1: 1.307(4) Å, C1-N3: 1.347(4) Å, N1-N2: 1.468(4) Å, N3-N4: 1.437(3) Å.

⁶⁹ Referenz-Substanz ist Tetramethylzinn (SnMe_4 , $\delta_{\text{Sn}}=0.0$ ppm), gemessen wurde in C_6D_6 .

⁷⁰ dmba ist die Abkürzung für das in *ortho*-Stellung deprotonierte *N,N*-Dimethylbenzylamin, (Abb. 111, **A**).

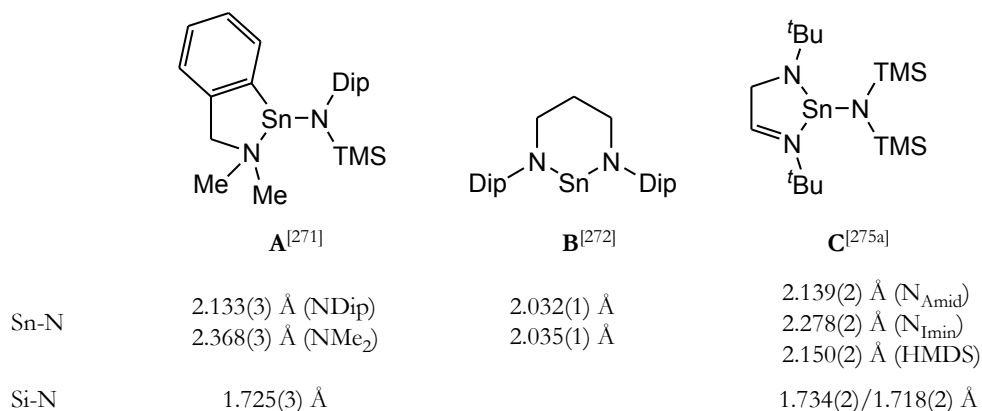
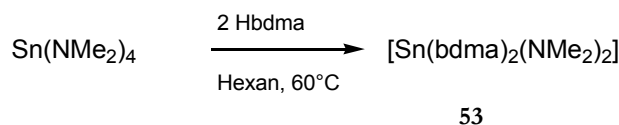


Abbildung 111: Verschiedene Zinn(II)-Amid-Komplexe.^[271,272,275a]

Im Festkörper der Verbindung sind keine nennenswerten intermolekularen Kontakte zu beobachten.

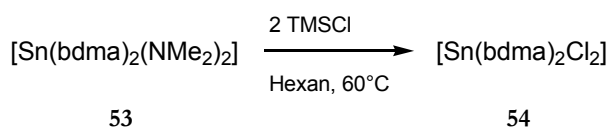
5.2.5 Beschreibung der Verbindungen [Sn(bdma)₂(NMe₂)₂] (**53**) und [Sn(bdma)₂Cl₂] (**54**)

Aus der Umsetzung von Sn(NMe₂)₄ mit zwei Äquivalenten Hbdma konnte der Komplex [Sn(bdma)₂(NMe₂)₂] erhalten werden:



Schema 88: Darstellung des Komplexes [Sn(bdma)₂(NMe₂)₂] (**53**).

Dieser Komplex reagiert mit TMSCl in Hexan bei 60°C zu dem schwefelgelben Feststoff ([Sn(bdma)₂Cl₂], **54**):



Schema 89: Darstellung des Komplexes [Sn(bdma)₂Cl₂] (**54**).

Beide Komplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C-, ¹¹⁹Sn-NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch HR-EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Für **54** konnte darüber hinaus erfolgreich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

Das Signal der zentralen Methylgruppen des Liganden bdma in dem Diamido-Komplex **53** hat zwei Satellitensignale, die auf eine Kopplung der Protonen mit dem Zinnkern zurückzuführen sind (δ_H=2.09 ppm, ⁴J_{SnH}= 6.2 Hz). Eine entsprechende Kopplung kann in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren nicht beobachtet werden, was auf die hohe Halbwertsbreite des Singulets im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zurückzuführen ist (Halbwertsbreite ca. 60 Hz). Aufgrund des Vorliegens von

vier verschiedenen grundliniengetretenen Singulett im ^1H -NMR-Spektrum kann vermutet werden, dass der Ligand amidinartig koordiniert wie im Komplex **54**.

In den NMR-Spektren des Dichlorokomplexes **54** sind ebenfalls Kopplungen zu beobachten: Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) können bei dem Singulett der CMe -Gruppe des Liganden Satelliten beobachtet werden (siehe Abbildung 112, mit * markiert), deren Kopplungskonstante $^4J_{\text{SnH}}$ 8.6 Hz beträgt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Signal, was der CMe -Gruppe des Liganden entspricht, ebenfalls zwei Satellitensignale ($\delta_{\text{C}}=11.4$ ppm, $^3J_{\text{SnC}}=45.9$ Hz). Diese Signale sind wahrscheinlich auf die Kopplung mit dem ^{119}Sn -Kern zurückzuführen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum können diese Kopplungen nicht beobachtet werden, da das Signal des Zinn-Kerns (-524.48 ppm) eine vergleichsweise große Signalverbreiterung aufweist, deren Halbwertsbreite größer ist als die $^3J_{\text{SnC}}$ -Kopplung (Halbwertsbreite = 65 Hz, $^3J_{\text{SnC}}=45.9$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt weiterhin zwei Signale für die terminalen NMe_2 -Gruppen. Das führt unter der Annahme eines oktaedrischen Komplexes zu der amidinatartigen Koordination des Liganden, da bei der üblichen 1,4-Koordination mindestens vier Signale,⁷¹ bei einer dem Hafniumkomplex $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ analogen η^2 -Koordination sogar fünf Signale zu erwarten sind.

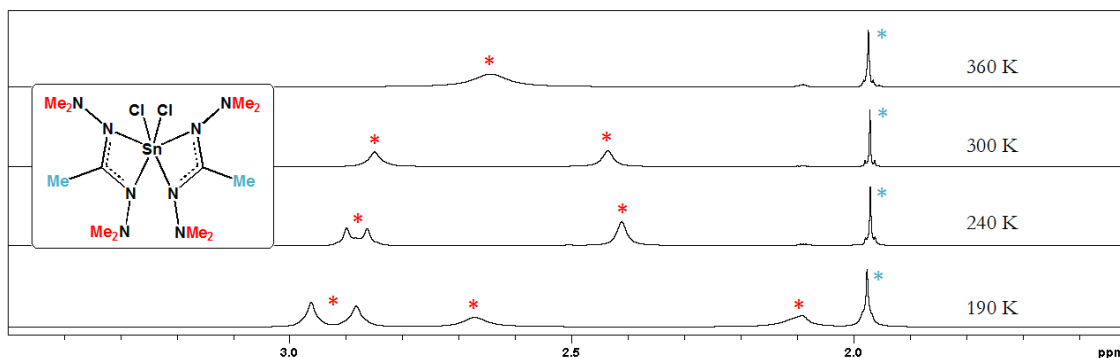


Abbildung 112: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz). *: Signal der zentralen Methyl-Gruppen; *: Signale der Methylgruppen der Dimethylamino-Einheiten.

In den ^1H -NMR-Spektren von **54** ist eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen: Bei Raumtemperatur sind drei Signale im Verhältnis 2:2:1 (von tiefen nach hohem Feld) zu beobachten, was auf eine amidinartige Koordination der Liganden hindeutet. Durch Abkühlen der Probe ist ein sukzessives Dekoaleszieren der Signale zu erkennen: Ab 240 K spaltet das tieffeld verschobene Signal (2.9 ppm) in zwei Signale gleicher Intensität auf und ab 200 K ist die Dekoaleszenz des höher Feld verschobenen Signales (2.4 ppm) zu beobachten, sodass bei 190 K ein Spektrum mit fünf Signalen gleicher Intensität erhalten wird. Erwärmen einer Probe auf 360 K führt zur Koaleszenz aller Dimethylamino-Protonen.

⁷¹ Dies gilt für den Fall, dass gleichartige Liganden wie NMe_2 - oder Chloro-Liganden nicht *trans*-ständig zueinander stehen, wovon auszugehen ist, da in einem Komplex eines Kations mit geschlossenen Elektronenschalen und ohne stereoaktive Elektronenpaare die Sterik die Anordnung der Liganden bestimmt.

Die beobachteten Dekoaleszenzen sind wahrscheinlich auf zwei unterschiedliche Prozesse zurückzuführen:

Zum einen führt das Abkühlen der Probe auf unter 300 K zu einem Einfrieren der Rotationen um die beiden verschiedenen N-N-Einfachbindungen: Wie die Kristallstrukturanalyse ergibt (siehe unten), weisen die beiden Dimethylamino-Einheiten jeweils eines Ligandfragmentes bdma unterschiedliche chemische und magnetische Umgebungen auf, sodass sie jeweils unterschiedliche sterische Hinderungen bei der Rotation um die N-N-Bindung erfahren und bei verschiedenen Temperaturen koaleszieren.

Zum andern wird durch das Erwärmen der Probe auf über 300 K die Mobilität der ganzen Ligand-Einheiten bdma erhöht, was Isomerisierungen nach BAILAR- oder RAY-DUTT-Mechanismen erlaubt.

Die amidinartige Koordination des bdma-Liganden konnte letztlich mittels einer Kristallstrukturanalyse bewiesen werden.

Die für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden aus der Reaktionslösung⁷² erhalten. $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/c1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 113).

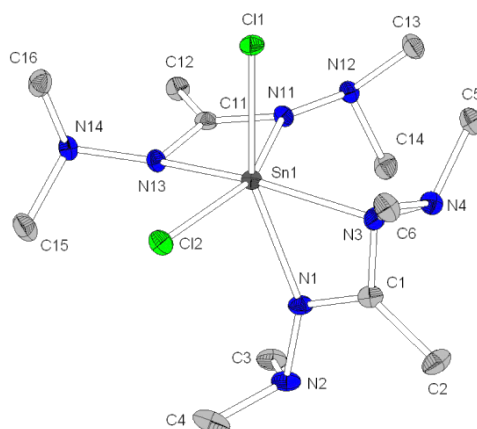


Abbildung 113: Molekülstruktur von $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**54**). Ausgewählte Bindungslängen: Sn1-Cl1: 2.409(1), Sn1-Cl2: 2.409(1) Å, Sn1-N1: 2.219(2) Å, Sn1-N3: 2.162(2) Å, Sn1-N11: 2.241(2) Å, Sn1-N13: 2.161(2) Å, C1-N1: 1.308(3) Å, C1-N3: 1.350(3) Å, C11-N11: 1.322(3) Å, C11-N13: 1.344(3) Å, N1-N2: 1.434(3) Å, N3-N4: 1.414(3) Å, N11-N12: 1.419(3) Å, N13-N14: 1.417(3) Å.

Im Komplex ist das Kation Sn^{4+} verzerrt oktaedrisch von zwei Chlor- und vier Stickstoffatomen umgeben. Die beiden Chloroliganden sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Winkel um das Zinnatom herum liegen zwischen 89° und 102° für *cis*-ständige Liganden (*Ausnahme: Die beiden Stickstoffatome jeweils eines Liganden bilden einen N-Sn-N-Winkel von nahezu 60°*), *trans*-ständige Liganden weisen Winkel zwischen 152° und 156° auf. Die Längen der Zinn-Chlor-Bindungen betragen 2.41 Å, die Zinn-Stickstoff-Abstände zeigen dagegen verschiedene Bindungslängen: Jeder bdma-Ligand weist eine kürzere (*Sn1-N3 und Sn1-N13, jeweils 2.16 Å*) und eine längere

⁷² Die Reaktion wurde in Hexan durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 60°C , das kristalline Produkt konnte durch Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erhalten werden.

Bindung (*Sn1-N1* und *Sn1-N11*, 2.22 Å bzw. 2.24 Å) zum Zinnkation auf. Die den Chloratomen *trans*-ständigen Stickstoffatome (N1 und N11) der Liganden weisen die längeren Abstände zum Zinn auf. Dies ist wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Der Vergleich mit bekannten Verbindungen des Typs SnCl_2N_4 zeigt keine Auffälligkeiten der Bindungslängen (siehe Abbildung 114).

Die bdma-Liganden weisen eine geringfügige Pyramidalisierung an den Ligand-Atomen auf, erkennbar an den Winkelsummen um die Stickstoffatome, die leicht von den idealen 360° abweichen (Winkelsummen: N13: 354.0° , N3: 354.2° , N11: 358.3° , N1: 360°). Die Stickstoffatome, die die deutlicheren Abweichungen aufweisen (N3, N13), sind diejenigen, die die kürzeren Bindungen zum Zinn ausbilden. Dies lässt sich mit einer Formulierung als Hybrid zwischen einem Amidinat (delokalisiertes π -Elektronensystem) und einem Iminamid (lokalisierte Elektronen) erklären, analog zu den strukturell charakterisierten Komplexen $[\text{V}(\text{bdma})_3]$, $[\text{Cr}(\text{bdma})_3]$ und $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$.

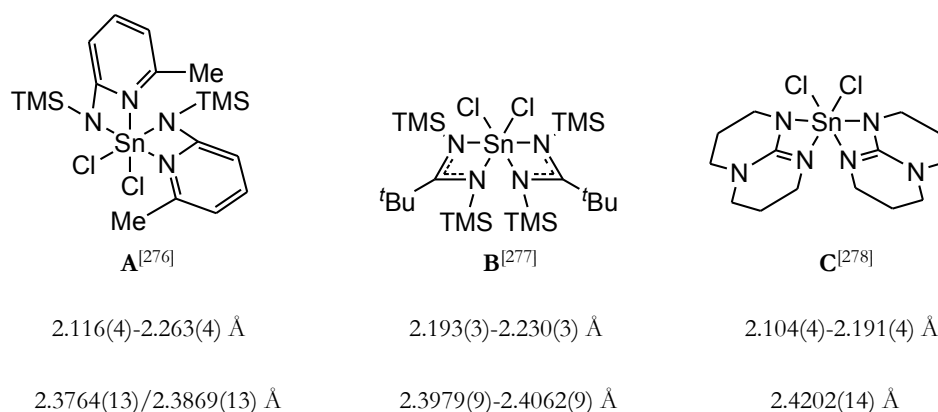


Abbildung 114: Verschiedene Zinn(IV)-Chloro-Amidinato-Komplexe.^[276,277,278]

5.3 Komplexe der Gruppe 15 mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

Gruppe 15-Verbindungen in der CVD: Kenntnisstand

Für CVD-Prozesse, an denen Gruppe 15-Verbindungen beteiligt sind, zeichnet sich ein ähnlicher Trend ab wie für Gruppe 14-Komplexe: Eine herausragende Rolle übernehmen Hydride, Alkyle und Chloride sowie deren Mischverbindungen (z. B. NH_3 , PH_3 , AsH_3 , $t\text{BuAsH}_2$, SbMe_3 , BiPh_3 ,^[286] NF_3 ,^[15] PCl_3 , AsCl_3 u. a.).^[6a-d] Bismut grenzt sich von den leichteren Homologen ab, da die üblichen Präkursor-Klassen im allgemeinen zu instabil oder zu schwerflüchtig sind (BiH_3 zerfällt ab $-45\text{ }^\circ\text{C}$ in die Elemente, BiCl_3 besitzt einen Siedepunkt von $441\text{ }^\circ\text{C}$),^[30] sodass in diesem Zusammenhang auch verstärkt Bismut-Alkoxide untersucht wurden.^[287]

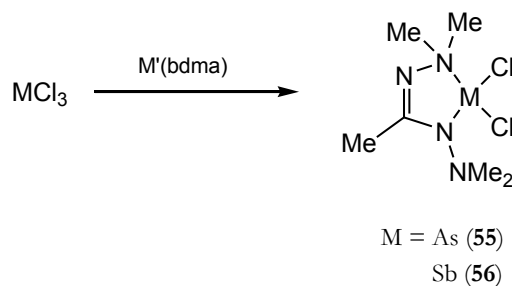
In der Literatur finden sich bis dato keine Angaben zu CVD-Versuchen mit Hydrazido-, Amidinato- oder Guanidinato-Komplexen der Gruppe 15, was unter anderem darauf zurückgeführt werden kann, dass diese Ligandklassen stickstoffbasiert sind und somit die Möglichkeit der Stickstoffinkorporation in abgeschiedene Phasen besteht. Es sind jedoch gerade für die schweren Homologen Antimon und Bismut Amidinato-Komplexe synthetisiert worden, die Potential als CVD-Präkursoren haben könnten.^[288]

Amidrazonido- und Hydrazidino-Komplexe der Gruppe 15

Nach Kenntnis des Autors sind bisher keine Komplexe der Gruppe 15 mit Amidrazonido- oder Hydrazidino-Liganden beschrieben worden. Im Folgenden werden zwei neue Komplexe der Gruppe 15 mit Hydrazidin-Liganden beschrieben:

5.3.1 Beschreibung der Verbindungen $[\text{As}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**55**) und $[\text{Sb}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**56**)

Die Verbindungen $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{As}$ (**55**), Sb (**56**)) wurden aus den Umsetzungen von AsCl_3 mit $\text{TMS}(\text{bdma})$ in Diethylether bei Raumtemperatur oder aus SbCl_3 mit $\text{K}(\text{bdma})$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ erhalten:



Schema 90: Synthese der Komplexe $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{As}$ (**55**), Sb (**56**)).
 Reaktionsbedingungen: $\text{M} = \text{As}$ (**55**): $\text{M}' = \text{TMS}$, Et_2O , RT; $\text{M} = \text{Sb}$ (**56**): $\text{M}' = \text{K}$, $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, RT.

Beide Verbindungen sind farblose Feststoffe, die sich sehr gut in chlorierten sowie aromatischen und etherischen Lösungsmitteln lösen.

Die Komplexe $[M(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch EI-Massenspektrometrie (außer $[\text{As}(\text{bdma})\text{Cl}_2]_n$), Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

In Anbetracht der Tatsache, dass flüchtige Arsen- und Antimon-Verbindungen interessant für CVD-Verfahren von III-V-Halbleitern sind, wurden die Komplexe **55** und **56** mit LiAlH_4 umgesetzt, um die Möglichkeit der Substitution der Chlor-Liganden durch Wasserstoff-Liganden zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Komplexe nicht stabil gegenüber dem starken Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid sind, da bei den Umsetzungen die Abscheidung von grauen Feststoffen beobachtet wurde, was auf die Reduktion der As^{3+} - und Sb^{3+} -Ionen zu elementarem Arsen bzw. Antimon schließen lässt.

Einkristalle der Verbindungen **55** und **56** wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei 4°C erhalten und kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

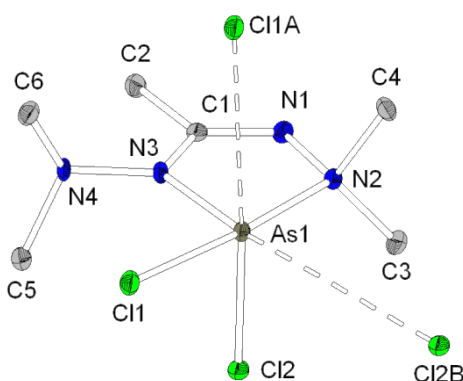


Abbildung 115: Molekülstruktur von $[\text{As}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**55**). Ausgewählte Bindungslängen: As1-Cl1: 2.505(1) Å, As1-Cl2: 2.239(1) Å, As1-Cl1A: 3.504(1) Å, As1-Cl2B: 3.578(1) Å, As1-N2: 2.175(3) Å, As1-N3: 1.892(2) Å, C1-N1: 1.297(4) Å, C1-N3: 1.384(4) Å, N1-N2: 1.453(3) Å, N3-N4: 1.420(3) Å.

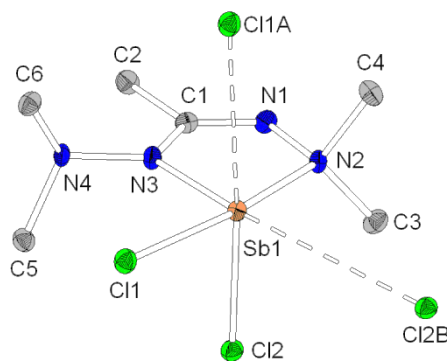


Abbildung 116: Molekülstruktur von $[\text{Sb}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (**56**). Ausgewählte Bindungslängen: Sb1-Cl1: 2.622(1) Å, Sb1-Cl2: 2.414(1) Å, Sb1-Cl1A: 3.377(1) Å, Sb1-Cl2B: 3.516(1) Å, Sb1-N2: 2.322(3) Å, Sb1-N3: 2.091(3) Å, C1-N1: 1.287(5) Å, C1-N3: 1.380(4) Å, N1-N2: 1.460(4) Å, N3-N4: 1.419(4) Å.

Die Kationen sind stark verzerrt oktaedrisch koordiniert: In der ersten Koordinationssphäre liegt der bdma-Ligand, der in der 1,4-Koordination an das MCl_2^+ -Fragment gebunden ist (Abbildung 115 und 116: M-N2: M = As: 2.18 Å, Sb: 2.32 Å; M-N3: M = As: 1.89 Å, Sb: 2.09 Å). *Cis*-ständig zu den beiden durch die Stickstoffatome besetzten Positionen im Oktaeder ist ein Chlorligand (Abbildung 115 und 116: M-Cl2: M = As: 2.24 Å, Sb: 2.41 Å), das andere Chloratom liegt *trans* zur koordinierten Dimethylaminoeinheit (Abbildung 115 und 116: M-Cl1: M = As: 2.50 Å, Sb: 2.62 Å). Die beiden verbleibenden Positionen im Oktaeder werden durch verbrückende Chloratome benachbarter Moleküle besetzt (Abbildung 115 und 116: M-Cl1A: M = As: 3.50 Å, Sb: 3.38 Å; M-Cl2A: M = As: 3.58 Å, Sb: 3.52). Unter Vernachlässigung dieser intermolekularen Brücken können die Verbindungen als sägebockartig koordinierte Metalle betrachtet werden, was mit dem VSEPR-Modell im Einklang ist.

In den Komplexen sind zwei unterschiedlich lange Metall-Chlor-Bindungen vorhanden: Die längere Bindung liegt *trans* zur koordinierten Dimethylaminoeinheit, während das Chloratom mit der kürzeren Bindung nur ein schwach gebundenes, verbrückendes Chloratom als *trans*-ständigen Liganden besitzt. Das ist mit dem thermodynamischen Transeffekt des Liganden zu begründen, da die Dimethylaminogruppe und der dazu *trans*-ständige Chlorligand um das gleiche p-Orbital des Arsens bzw. Antimons konkurrieren.

Die Winkel um die Metallkationen herum liegen zwischen 78° und 98° für den Arsenkomplex und zwischen 73° und 98° für den Antimonkomplex (unter Vernachlässigung der Chloro-Brücken). Der Winkel zwischen den *trans*-ständigen Liganden (N2-M1-Cl1) beträgt 175.7° (As-Komplex) und 171.0° (Sb-Komplex). Aufgrund des größeren Sb^{3+} -Kations sind die Winkel im Antimon-Komplex generell kleiner, da das Kation vom Liganden weggedrückt.

Die Abstände zwischen den Metallkationen und den Chloratomen in den Komplexen **65** und **66** sind deutlich länger als in den bekannten Verbindungen (siehe Abbildung 117). Das kann mit der verringerten LEWIS-Basizität des Zentralkations durch die hohe Elektronendichte des Liganden erklärt werden. Die Metall-Amid-Bindungen sind dagegen fast genauso lang wie im Komplex **B** (siehe Abbildung 117). Im Gegensatz dazu sind die Donor-Bindungen zwischen dem Kation und den Dimethylaminogruppen deutlich kürzer als in dem Komplex **A**, was auf die erhöhte Flexibilität und den (verglichen mit **B**, Abbildung 117) geringeren sterischen Anspruch des Liganden bdma zurückzuführen ist.

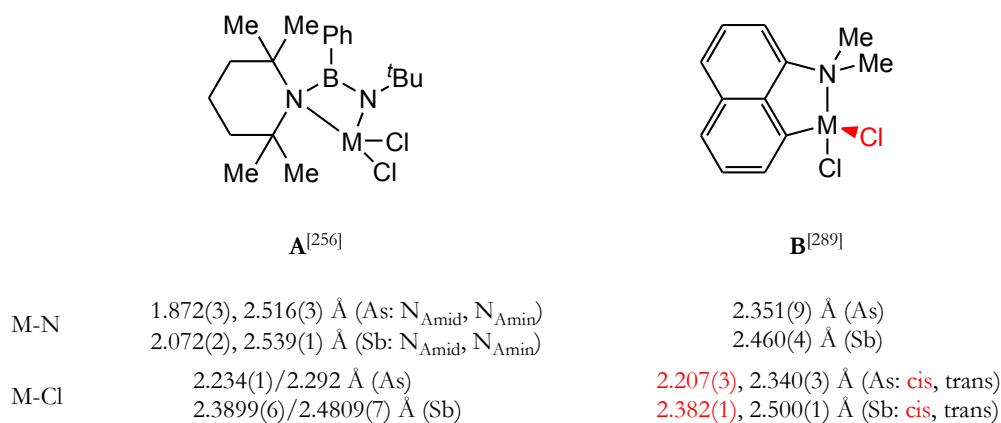


Abbildung 117: Verschiedene Gruppe 15-Chloro-Amido-Komplexe.^[256,289]

Im Festkörper bilden die Moleküle polymere Ketten aus, die durch Chlor-Brücken zusammengehalten werden. An diesen Chlorbrücken sind beide Chloratome eines Moleküls beteiligt (siehe Abbildung 118).

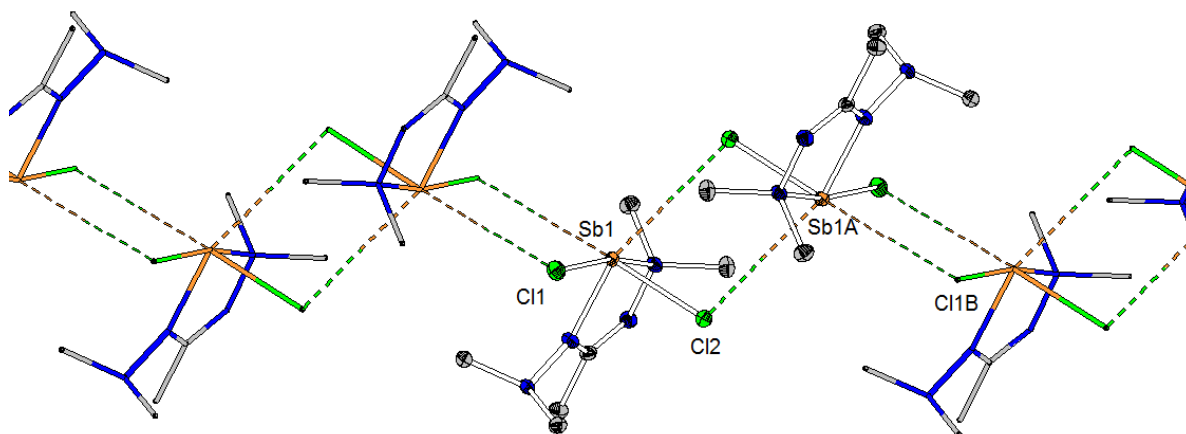


Abbildung 118: [Sb(bdma)Cl₂] (**56**) im Festkörper. Bindungslängen: Sb1-Cl1: 2.622(1) Å, Sb1-Cl2: 2.414(1) Å, Sb1A-Cl2: 3.516(1) Å, Sb1A-Cl1B: 3.377(1) Å.

Anhand Abbildung 118 können zwei verschiedene Chlorbrücken identifiziert werden: Das Chloratom, das die kürzere Bindung zum Antimon innerhalb eines Moleküls ausbildet, weist die längere Bindung zum benachbarten Molekül auf. Das kann dadurch erklärt werden, dass durch die stärkere Bindung zum Antimonatom das Chloratom eine geringere Ladungsdichte aufweist, die zu einer schwächeren Brückenbindung führt. Das gleiche Phänomen wird im isostrukturellen Arsen-Komplex **55** beobachtet. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die Bindungslängen der beiden Komplexe:

Bindungslängen		
	[As(bdma)Cl ₂] (55)	[Sb(bdma)Cl ₂] (56)
M1-Cl1	2.505(1) Å	2.622(1) Å
M1-Cl2	2.239(1) Å	2.414(1) Å
M1A-Cl2	3.578(1) Å	3.516(1) Å
M1A-Cl1B	3.504(1) Å	3.377(1) Å

Tabelle 13: Vergleich der inter- und intra-molekularen Abstände von [As(bdma)Cl₂] (**55**) und [Sb(bdma)Cl₂] (**56**).

Tabelle 13 zeigt, dass die intramolekularen Abstände im Komplex **55** kleiner sind als im entsprechenden Antimon-Derivat. Im Gegensatz dazu sind die intermolekularen Abstände in der Verbindung **56** kürzer als im Arsen-Komplex. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die kürzeren intramolekularen Abstände in **55** die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Dimethylamino-Gruppen eines Moleküls und den Chloratomen eines anderen Moleküls stärker sind als im analogen **56**.

6 Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

Übergangsmetallkomplexe in der CVD: Kenntnisstand

Während in der CVD von Hauptgruppenelementen häufig Hydride und Alkyle verwendet werden, sind die Präkursoren der Übergangsmetalle meist Alkoholate, Amide, β -Diketonate oder Halogenide.^[6a,d]

Metallhydride sind in CVD-Prozessen bisher selten beschrieben worden: Ihre intrinsische Instabilität, die geringe Flüchtigkeit und die häufig nicht stöchiometrische Zusammensetzung der binären Verbindungen sind hierfür verantwortlich. Die stabileren heteroleptischen Carbonylkomplexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ sind allerdings schon für Abscheidungsverfahren der zugrundeliegenden Metalle untersucht worden.^[6d]

Hydrazido-Komplexe in der CVD

Hydrazidokomplexe als CVD-Präkursoren wurden Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts das erste Mal untersucht. Die früheste Erwähnung betreffen heteroleptische Titan-, Niob- und Tantal Komplexe und deren thermische Zersetzung zu den entsprechenden Nitriden MN ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$).^[290] WINTER *et al.* beschrieben dazu 1997 in einem Patent sowohl die Darstellung der gemischten Hydrazidokomplexe $[\text{Ti}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{NMe}_2)]_2$ und $[\text{M}(\text{NNMe}_2)(\text{NHNMe}_2)\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{NMe}_2)]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) als auch deren Verwendung als Einkomponenten-Präkursoren. Dabei konnte aus dem Tantal-Komplex die von den Erfindern erwünschte Phase TaN erhalten werden, während der Vergleichspräkursor $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ unter ähnlichen Bedingungen⁷³ Ta_3N_5 lieferte. Seit dieser Zeit sind eine Vielzahl von Hydrazido-Komplexen der frühen Übergangsmetalle Ti ,^[291] Zr ,^[25a,115] Hf ,^[25a,115] Nb ,^[116a,292] Ta ,^[25a,116a,292] Mo ,^[116a] W ^[116a,293] beschrieben und in Abscheidungsversuchen verwendet oder als attraktive Kandidaten für CVD-Experimente vorgeschlagen worden. In neuerer Zeit sind Arbeiten zu Gruppe 12-Hydrazido-Komplexen auf verschiedenen Konferenzen präsentiert worden, mit denen CdN und ZnO abgeschieden werden könnten. Als Präkursoren sollen dabei die heteroleptischen Komplexe $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{R})\text{NMe}_2\}\text{Et}]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^t\text{Pr}, \text{SiMe}_3$)^[294] und $[\text{Cd}\{\text{NHN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\text{Me}]_4$ ^[295a,b] dienen.

Amidinato-Komplexe in der CVD

Anders als Hydrazidokomplexe sind Amidinato- und Guanidinato-Komplexe für nahezu alle Metalle dargestellt und als Präkursoren in der Abscheidung von elementaren Metallen, Metallnitriden und -oxiden verwendet worden. Ihre Eignung als CVD-Präkursoren hat dazu geführt, dass viele Komplexe mittlerweile in die Produktpalette großer Chemikalienproduzenten aufgenommen wurden (z. B. $[\text{M}\{(^t\text{PrN})_2\text{CMe}\}_3]$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}; \text{STREM}$)^[26a] oder

⁷³ Tantal-Hydrazido-Komplex: Sublimationstemperatur: 150-175 °C bei 0.1 mbar, Zersetzungstemperatur zum Tantalnitrid TaN : 400-600 °C. Tantal-Imido-Amido-Komplex: Sublimationstemperatur: 120 °C (keine Druckangabe), Zersetzungstemperatur zum Tantalnitrid Ta_3N_5 : 500-600 °C.

$[\text{Cu}\{(\text{PrN})_2\}\text{CMe}]_2$ (SIGMA-ALDRICH)^[204]. Die ersten Abscheidungsexperimente mit homoleptischen Übergangsmetallkomplexen wurden 2003 von LIM *et al.*^[12] beschrieben: Die Autoren verwendeten homoleptische Amidinato-Komplexe von Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Lanthan und erhielten daraus elementare Schichten mit Wasserstoff als Reaktivgas (für Fe, Co, Ni, Cu) oder oxidische Schichten mit Wasser als Reaktivgas (für FeO, CoO, La₂O₃). Dies führte zu weitreichenden Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften und Synthesen von Amidinato-Komplexe. Die Vorteile des Amidinat-Liganden liegen in der einfachen Synthese und der großen Variationsbreite der peripheren Substituenten, mit denen sich sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften einstellen lassen.

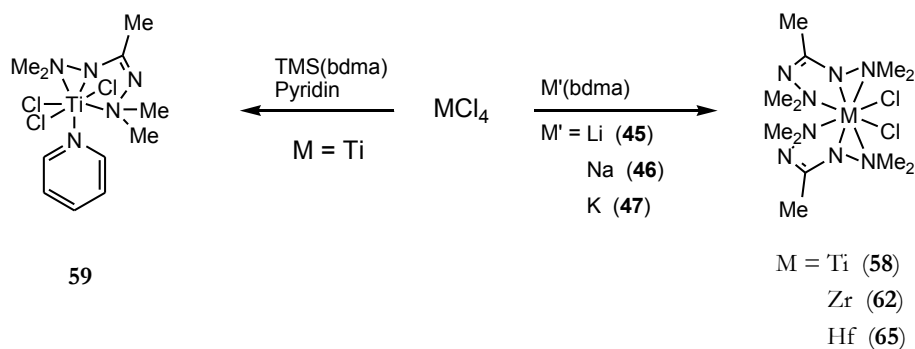
Amidrazonido- und Hydrazidino-Komplexe der Übergangsmetallreihe

Im Gegensatz zu den Hauptgruppen-Elementen sind mit den Kationen der d-Metalle verschiedene Amidrazon-Komplexe synthetisiert und charakterisiert worden (Ni,^[127a-c,133,134a] Pt,^[128b,133] Sc,^[129] Ru,^[130a] Fe,^[130b] Os,^[130c] Zn,^[132] Pd,^[133] Ti, Zr,^[134] Ru, Rh, Ir^[136]). Von denen ist keine Verwendung als CVD-Präkursor berichtet oder vorgeschlagen worden. Nach dem Kenntnisstand des Autors sind bisher keine Hydrazidino-Komplexe veröffentlicht worden.

6.1 Komplexe der Gruppe 4 mit dem Liganden N,N' -Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

brauen, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbaren Flüssigkeit. Im Gegensatz dazu reagieren die schwereren Homologen $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ auch in 1:1-Umsetzungen mit Hbdma zum disubstituierten Komplex $[\text{M}(\text{bdma})_2(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**60**), Hf (**63**)). Bisher ist es nicht gelungen, die Komplexe **60** und **63** analysenrein darzustellen, da die isolierten Substanzen immer mit den trisubstituierten Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_3(\text{NMe}_2)]$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**61**), Hf (**64**)) verunreinigt waren. Die gezielte Synthese der trisubstituierten Komplexe **61** und **64** ist bisher ebenfalls nicht gelungen: Die isolierten Verbindungen sind sowohl mit Hbdma als auch mit den disubstituierten Komplexen **60** und **61** verunreinigt. Die Produktgemische **60/61** bzw. **63/64** lassen sich weder durch Sublimation unter vermindertem Druck noch durch Umkristallisation aus Hexan (in dem sich **60**, **61**, **63** und **64** sehr gut lösen) aufreinigen.

Die Tetrachloride der Gruppe 4 reagieren mit den Alkali-Verbindungen des bdma (**45-47**) zu den Dichlorokomplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**58**), Zr (**62**), Hf (**65**)) (siehe Schema 92).



Schema 92: Reaktion von **45-47** mit MCl_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) und von $\text{TMS}(\text{bdma})$ mit TiCl_4 in Anwesenheit von Pyridin. Die Komplexe **58**, **59**, **62** und **65** wurden mittels Röntgenbeugungsmethoden sowie per NMR-Spektroskopie und HR-EI-Massenspektrometrie (ausser 59) charakterisiert.

Am Beispiel des Titan-Komplexes konnte gezeigt werden, dass der disubstituierte Komplex **58** das bevorzugte Produkt der Reaktion von TiCl_4 mit $\text{M}(\text{bdma})$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ist. Monosubstituierte Komplexe wie $[\text{Ti}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{py}]$ werden durch die Reaktion von TiCl_4 mit dem milderen bdma-Übertragungsreagenz $\text{TMS}(\text{bdma})$ erhalten.

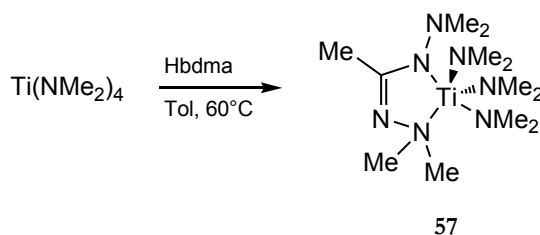
Die Komplexe **58**, **59**, **62** und **65** sind rote (**58** und **59**) bzw. farblose (**62** und **65**) Feststoffe, die sich sehr gut in chlorierten Lösungsmittel lösen und in aliphatischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind.

Aus einer Reaktion, deren Ziel es war, den zu **59** analogen Hafnium-Komplex zu gewinnen, konnte die Verbindung $[\text{HfCl}_4(\text{Hbdma})\text{py}]$ (**66**) isoliert werden.

Im Folgenden werden die Komplexe **57**, **58**, **59**, **62**, **65** sowie **66** näher diskutiert.

6.1.1 Beschreibung der Verbindung [Ti(bdma)(NMe₂)₃] (**57**)

Aus der Reaktion von Ti(NMe₂)₄ mit Hbdma in Toluol bei 60°C wird **57** als braune destillierbare Flüssigkeit erhalten:



Schema 93: Synthese von [Ti(bdma)(NMe₂)₃] (**57**).

Die Umsetzung von Ti(NMe₂)₄ mit einem Überschuss an Hbdma ergab auch bei einer lösungsmittelfreien Reaktionsführung *nicht* den Komplex [Ti(bdma)₂(NMe₂)₂]. Analoge Verbindungen wurden z. B. aus Ti(NMe₂)₄ und 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol dargestellt.^[296] Die Unzugänglichkeit des Komplexes [Ti(bdma)₂(NMe₂)₂] über die Route der Amineliminierung ist wahrscheinlich auf die verringerte LEWIS-Acidität des Titanatoms im gebildeten Komplex [Ti(bdma)(NMe₂)₃] im Vergleich zum homoleptischen Amid Ti(NMe₂)₄ zurückzuführen. Durch die hohe Elektronendichte des Komplexes kommt es nicht zur Adduktbildung mit einem weiteren Äquivalent des Neutralliganden. Eine Möglichkeit, den Komplex [Ti(bdma)₂(NMe₂)₂] darzustellen bestünde vielleicht bei der Verwendung von Ti(NMe₂)₂Cl₂ und zwei Äquivalenten Li(bdma).

57 wurde durch ¹H-, ¹³C-NMR sowie IR-Spektroskopie und HR-EI-Massenspektrometrie charakterisiert. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes und der sehr guten Löslichkeit in Lösungsmitteln wie Toluol, Pentan oder Diethylether konnten bisher keine Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet gewesen wären. Aus diesem Grund bleibt die mit der Formel [Ti(bdma)(NMe₂)₃] angedeutete trigonal bipyramidale Koordination Spekulation. In Anbetracht der Tatsache, dass Komplexe mit ähnlicher Elektronendichte ebenfalls fünf- bis sechsfach koordiniert vorliegen, ist dies eine gerechtfertigte Vermutung.^[297,298]

57 zeigt ähnlich wie **50** in Lösung eine hohe Ligandendynamik: In den Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektren werden nur die Protonen der am Titan liegenden Dimethylamido-Liganden sowie die zentrale Methylgruppe des bdma-Liganden als scharfe Singulets beobachtet, die Dimethylamino-Einheiten des Chelatliganden geben nur ein sehr stark verbreitertes Signal ($\delta_{\text{H}} = 2.66$ ppm, Halbwertsbreite = 249 Hz \approx 2.7 ppm bei 500 MHz, siehe Abbildung 119). Abkühlen einer Probe auf unter Raumtemperatur führt zur Dekoaleszenz und schließlich bei 193 K zu vier grundliniengetrennten Singulets mit dem Intensitätsverhältnis 18:6:6:3 (Tieffeld nach Hochfeld).

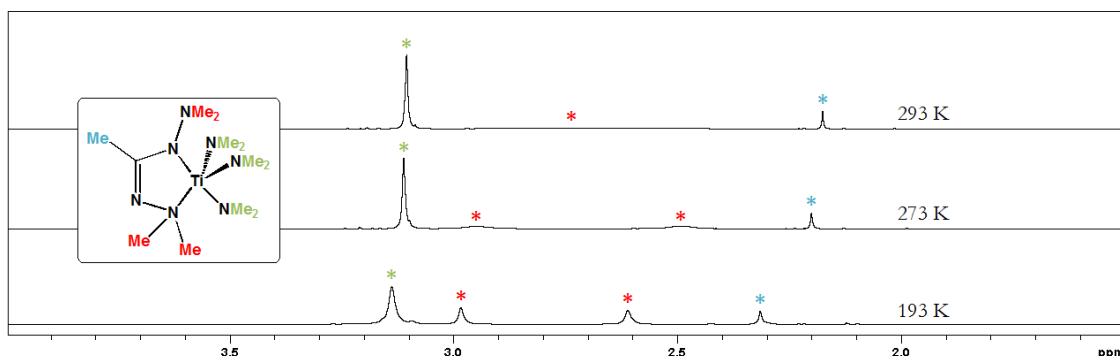
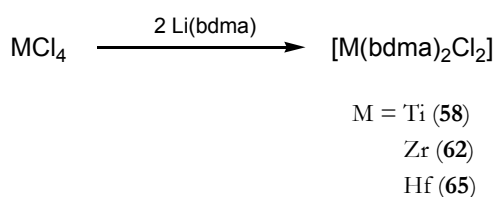


Abbildung 119: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ti}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_3]$ (**57**) bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz). *: Signal(e) der Dimethylamino-Gruppen des Liganden bdma; *: Signal der Dimethylamido-Gruppen am Titan; *: Zentrale Methylgruppe des Liganden.

6.1.2 Beschreibung der Verbindungen $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**58**), $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**62**) und $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**65**)

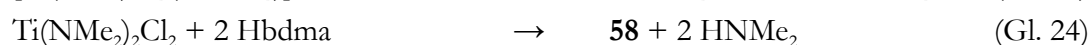
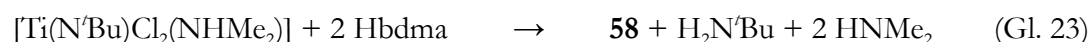
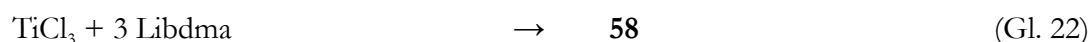
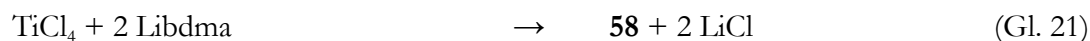
Die drei Komplexe wurden durch die Reaktion der jeweiligen Tetrachloride mit zwei Äquivalenten Li- bzw. Kbdma in Toluol (für $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$) bzw. etherischen Lösungsmitteln (für $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$) erhalten.



Schema 94: Darstellung der Komplexe $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**58**, **62**, **65**). Reaktionsbedingungen: M = Ti (**58**): THF/Tol, RT; Zr (**62**): Tol, 80°C; Hf (**65**): THF, reflux.

Die Komplexe sind unlöslich in aliphatischen, mäßig löslich in aromatischen und etherischen sowie gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln.

Zumindest für Ti^{4+} scheint dieser Komplex typ eine thermodynamische Senke zu sein: $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ wurde aus verschiedenen Umsetzungen titanhaltiger Verbindungen mit Ligand-Synthons erhalten:⁷⁴



⁷⁴ Die Umsetzung von TiCl_3 mit $\text{Li}(\text{bdma})$ liefert ausser $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ weitere, nicht näher charakterisierte Nebenprodukte, die der Übersicht halber nicht in Gl. 22 erwähnt werden.

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe ist eine gehinderte Rotation um die exozyklische N-N-Einfachbindung zu erkennen anhand des Auftretens von fünf Singulets (Beispiel $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$, Abbildung 120). Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **82** ($[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$, siehe Abbildung 149), auch in diesem Fall ist die gehinderte Rotation um die exozyklische N-N-Einfachbindung für dieses Phänomen verantwortlich.

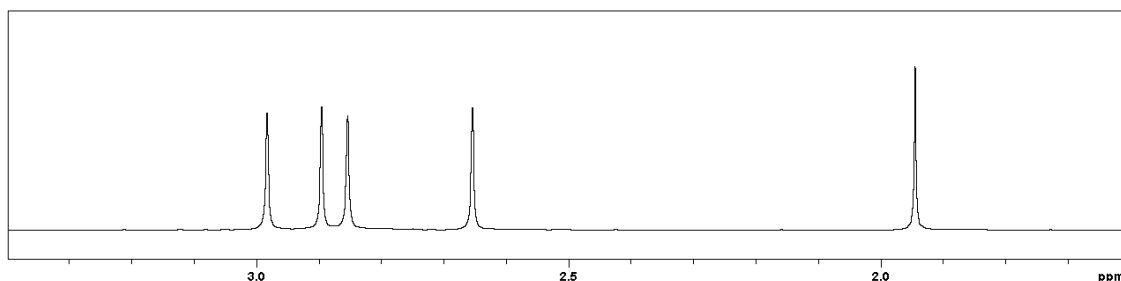


Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**58**) (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K).

$[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**62**) und $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**65**) wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten, mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Für **58** konnten zwei Kristallstrukturen bestimmt werden: Bei der Synthese in Toluol/THF konnte durch Kristallisation aus der Mutterlauge das Solvat $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ gewonnen werden, während aus dem Hexanextrakt einer Reaktion von TiCl_3 mit drei Äquivalenten $\text{Li}(\text{bdma})$ in THF bei -84°C solvatfreies kristallines $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ erhalten werden konnte. Die beiden Strukturen von **58** und $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ werden kurz verglichen. Für den Vergleich mit den schwereren Homologen **62** und **65** wird im Weiteren die solvatfreie Struktur von **58** verwendet. Die Komplexe **58**, **62** und **65** kristallisieren alle lösungsmittelfrei (bis auf $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ und weisen vier Moleküle in der Elementarzelle auf. $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auffällig ist bei allen Komplexen, dass die beiden Ligandeneinheiten in der 1,2,5-Koordination vorliegen. Dies ist auf den Elektronenmangel der d^0 -Spezies zurückzuführen.

In den Komplexen ist das Kation M^{4+} ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) verzerrt pseudooktaedrisch⁷⁵ von sechs Stickstoffatomen und zwei Chloratomen umgeben, und alle weisen eine formale C_2 -Achse (Winkelhalbierende Cl1-M1-Cl2) auf.

Vergleich von $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**58**) und $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

Die Molekülstrukturen von **58** und $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Abbildungen 121 und 122 sowie Tabelle 14): Die Titan-Chlor-Abstände in **58** sind marginal aber signifikant länger als im Solvat $58 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Das gleiche gilt für die Abstände zwischen dem Titanatom und den Stickstoffatomen der endozyklischen Dimethylamino-Einheiten. Im

⁷⁵ Der η^2 -koordinierende Hydrazin-Ligand wird in der Literatur häufig als pseudomonodentater Ligand betrachtet.^[104,116a]

Gegensatz dazu ist die Bindung zwischen der Dimethylaminogruppe der η^2 -gebundenen Hydrazin-Reste im **Solvat** deutlich länger.

Keine signifikanten Unterschiede sind dagegen in den Intraligand-Abständen und in den Bindungslängen der Bindungen zwischen dem Titanatom und den anionischen Stickstoffatomen zu finden.

Diese Befunde können mit Packungseffekten erklärt werden, die aufgrund ihrer geringen Stärke nur die schwachen Donor-Bindungen zwischen Titan und Stickstoff und die vergleichsweise schwachen Titan-Chlor-Bindungen beeinflussen.

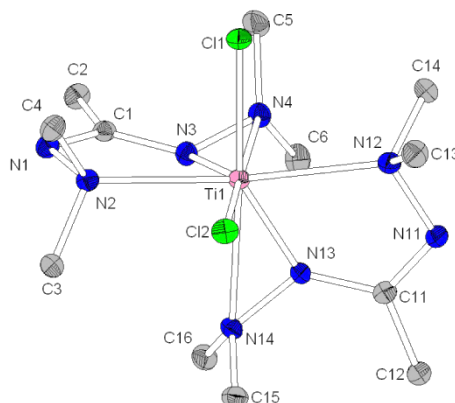


Abbildung 121: Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**58**). Ausgewählte Bindungslängen: Ti1-Cl1: 2.377(1) Å, Ti1-Cl2: 2.383(1) Å, Ti1-N2: 2.406(1) Å, Ti1-N3: 1.933(1) Å, Ti1-N4: 2.439(1) Å, Ti1-N12: 2.411(1) Å, Ti1-N13: 1.915(1) Å, Ti1-N14: 2.467(1) Å, C1-N1: 1.292(1) Å, C1-N3: 1.370(1) Å, C11-N11: 1.289(1) Å, C11-N13: 1.367(1) Å, N1-N2: 1.476(1) Å, N3-N4: 1.408(1) Å, N11-N12: 1.479(1) Å, N13-N14: 1.404(1) Å.

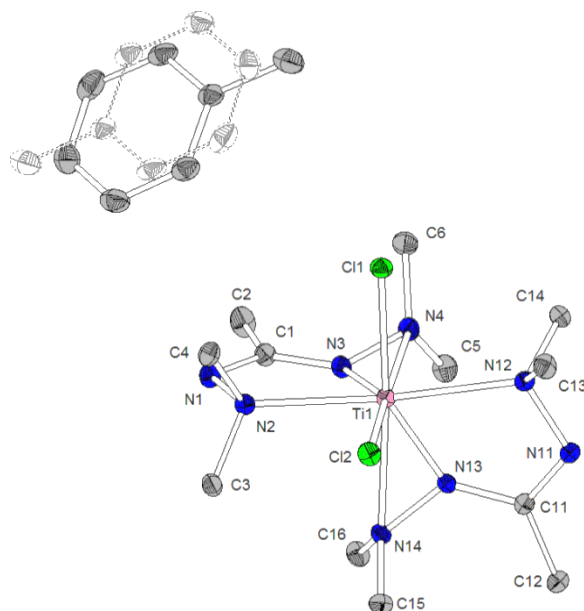


Abbildung 122: Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**58**· $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Pro Molekül des Komplexes enthält die Struktur ein halbes Molekül Toluol auf dem kristallographischen Inversionszentrum, wodurch eine Orientierungsfehlordnung erzeugt wird. Ausgewählte Bindungslängen: Ti1-Cl1: 2.381(1) Å, Ti1-Cl2: 2.366(1) Å, Ti1-N2: 2.396(1) Å, Ti1-N3: 1.925(1) Å, Ti1-N4: 2.520(1) Å, Ti1-N12: 2.394(1) Å, Ti1-N13: 1.916(1) Å, Ti1-N14: 2.432(1) Å, C1-N1: 1.284(2) Å, C1-N3: 1.363(2) Å, C11-N11: 1.281(2) Å, C11-N13: 1.370(2) Å, N1-N2: 1.473(2) Å, N3-N4: 1.401(2) Å, N11-N12: 1.402(2) Å, N13-N14: 1.482(2) Å.

	Bindungslängen	
	ohne Toluol (58)	mit Toluol (58 ·½C ₆ H ₅ CH ₃)
Ti-NMe ₂	2.406(1)/2.411(1) Å	2.396(1)/2.394(1) Å
Ti- <u>N</u> NMe ₂	1.933(1)/1.915(1) Å	1.925(1)/1.916(1) Å
Ti-N <u>N</u> Me ₂	2.439(1)/2.467(1) Å	2.520(1)/2.432(1) Å
N-N	1.476(1)/1.479(1) Å	1.473(2)/1.482(2) Å
Ti-Cl	2.377(1)/2.383(1) Å	2.381(1)/2.366(1) Å

Tabelle 14: Vergleich der Strukturparameter der beiden Verbindungen **58** und **58**·½C₆H₅CH₃. Die fett und unterstrichen markierten Atome geben die Atome an, an die das Titanatom gebunden ist.

Vergleich von [Ti(bdma)₂Cl₂] (**58**), [Zr(bdma)₂Cl₂] (**62**) und [Hf(bdma)₂Cl₂] (**65**)

Die drei Verbindungen **58**, **62** und **65** zeigen untereinander deutliche Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den Metallkationen und den Ligatoratomen.

	58 (<i>M</i> = Ti)	62 (<i>M</i> = Zr)	65 (<i>M</i> = Hf)
r _{okt} M ⁴⁺ , ^[30]	0.745 Å	0.86 Å	0.85 Å
r _{cub} M ⁴⁺ , ^[30]	0.88 Å	0.98 Å	0.97 Å
M-Cl	2.380 Å	2.490 Å	2.460 Å
M-NMe ₂	2.409 Å	2.496 Å	2.470 Å
M- <u>N</u> NMe ₂	1.924 Å	2.045 Å	2.042 Å
M-N <u>N</u> Me ₂	2.453 Å	2.520 Å	2.536 Å

Tabelle 15: Vergleich der Bindungsparameter zwischen **58**, **62** und **65**. Die Standardabweichungen sind der Übersicht halber weggelassen worden. Für die genauen Werte siehe Abb. 121, Abb. 123 und Abb. 124.

Wie zu erwarten sind die Bindungen im Titan-Komplex **58** in allen Fällen die Kürzesten, da Ti⁴⁺ den kleinsten Ionenradius in oktaedrischer Koordination besitzt.^[30] Auffällig ist, dass nicht alle Bindungslängen in den Hafnium- und Zirkoniumkomplexen dem Trend des von Hf⁴⁺ nach Zr⁴⁺ wachsenden Ionenradius folgen: Die Metall-Chlor- und die Metall-Dimethylamino-Bindungen (*gemeint sind die endozyklischen Dimethylaminoeinheiten*) sind im Hafnium-Komplex **65** kürzer. Dafür sind die Abstände zwischen den Kationen und den formal einfach negativ geladenen Stickstoffatomen bei den beiden Komplexen **62** und **65** nahezu gleich. Dazu kommt, dass die Dimethylamino-Gruppe der η²-gebundenen Hydrazin-Einheit beim Zirkoniumkomplex näher am Zentralmetall sitzt als im analogen Hafniumkomplex.

Möglicherweise ist die Sterik der Komplexe hierfür verantwortlich: Beim Komplex des geringfügig kleineren Hf⁴⁺-Kations (**65**) wird die Dimethylaminogruppe der η²-gebundenen Hydrazineinheit von den anderen Liganden stärker aus der Ligandensphäre hinausgedrängt als beim entsprechenden Zirkonium-Komplex **62**.

Die Längen der Titan-Stickstoff-Bindungen in den Verbindungen **58** und **58**·½C₆H₅CH₃ weichen mitunter deutlich von den Bindungen in literaturbekannten Verbindungen ab (vgl. Abbildung 125 und 126): Abgesehen von den Titan-Chlorbindungen sind alle Bindungslängen der Titan-Ligand-Bindungen länger als in vergleichbaren Strukturen, was zum einen mit der höheren Koordinationszahl im Vergleich zum pseudotetraedrisch koordinierten Komplex [Ti(MeNNMe₂)₄] (Abbildung 126, **B**) als auch mit der hohen Elektronendichte des Liganden erklärt werden kann. Durch die hohe Elektronendichte wird die LEWIS-Acidität des Ti⁴⁺-Kations vermindert, was in schwächeren und damit längeren Bindungen resultiert.

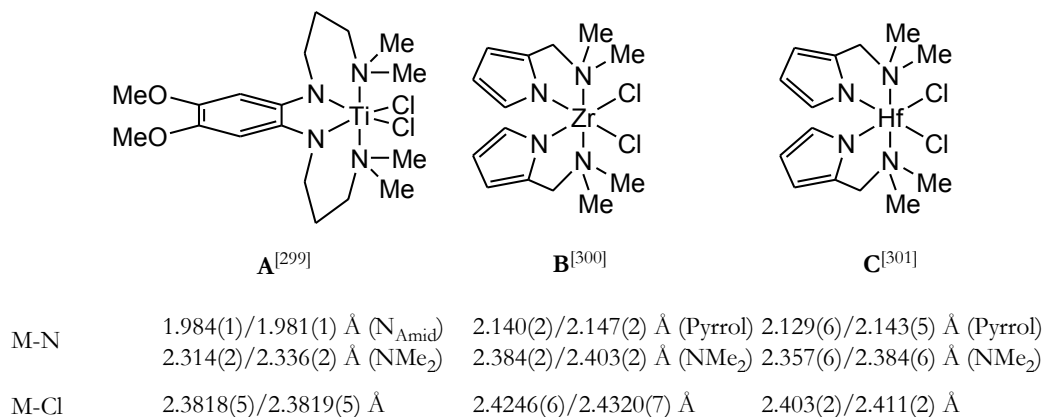


Abbildung 125: Verschiedene Gruppe 4-Amid/Amin-Komplexe.^[299-301]

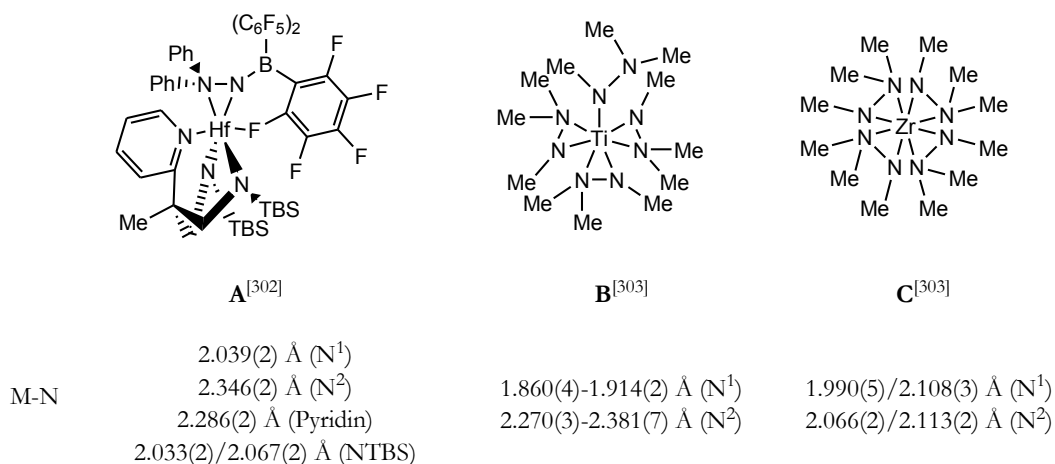


Abbildung 126: Verschiedene η²-Hydrazido-Komplexe der Gruppe 4.^[302,303] N¹ und N² bezeichnen die mono- bzw. dialkylierten Stickstoffatome der Hydrazineinheit. TBS = tert-Butyldimethylsilyl, ^tBuMe₂Si-.

In den Komplexen der schwereren Homologen Zirkonium und Hafnium sind die Metall-Chlor-Bindungen aufgrund des thermodynamischen *Trans*-Effektes länger als in den in Abbildung 125 (**B** und **C**) gezeigten Komplexen. Die Bindungslängen zwischen den anionischen Stickstoffatomen und dem Zirkonium-Kation (Zr1-N3/N13) sind kürzer als in literaturbekannten Komplexen mit reiner Zirkonium-Amid-Bindung (Abbildung 125, **B**), aber länger als in dem homoleptischen Hydrazido-Komplex [Zr{N(Me)NMe₂}₄] (Abbildung 126, **C**). Dass Hydrazido-Bindungen kürzer als Amido-Bindungen sind, liegt an dem kooperativen

Effekt⁷⁶ der Dimethylaminogruppe (N4 und N14). Die längeren Bindungen in den Komplexen **58**, **62** und **65** resultieren aus der höheren Koordinationszahl der Komplexe gegenüber den Amidokomplexen in Abbildung 126. Die längeren Bindungen der verschiedenen Dimethylamino-Einheiten sind auf den gleichen Effekt zurückzuführen.

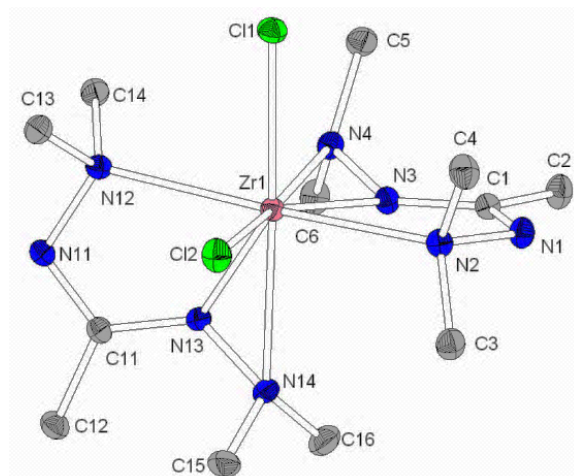


Abbildung 123: Molekülstruktur von $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**62**). Ausgewählte Bindungslängen: Zr1-Cl1: 2.486(1) Å, Zr1-Cl2: 2.493(1) Å, Zr1-N2: 2.498(1) Å, Zr1-N3: 2.037(1) Å, Zr1-N4: 2.536(1) Å, Zr1-N12: 2.493(1) Å, Zr1-N13: 2.054(1) Å, Zr1-N14: 2.503(1) Å, C1-N1: 1.290(2) Å, C1-N3: 1.365(2) Å, C11-N11: 1.292(2) Å, C11-N13: 1.364(2) Å, N1-N2: 1.484(2) Å, N3-N4: 1.414(2) Å, N11-N12: 1.482(2) Å, N13-N14: 1.424(2) Å.

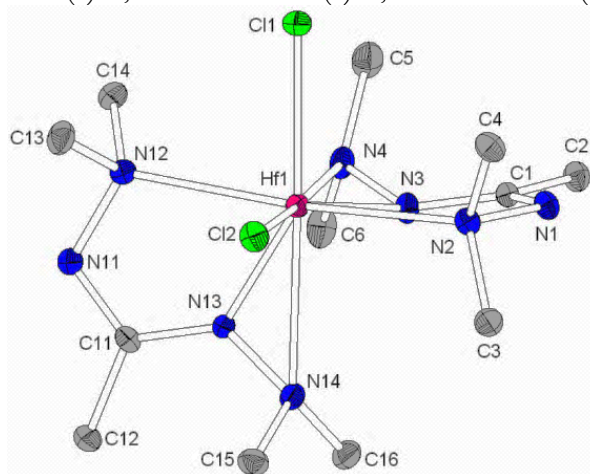


Abbildung 124: Molekülstruktur von $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**65**). Ausgewählte Bindungslängen: Hf1-Cl1: 2.458(1) Å, Hf1-Cl2: 2.463(1) Å, Hf1-N2: 2.467(2) Å, Hf1-N3: 2.048(2) Å, Hf1-N4: 2.514(2) Å, Hf1-N12: 2.472(3) Å, Hf1-N13: 2.036(2) Å, Hf1-N14: 2.559(2) Å, C1-N1: 1.298(4) Å, C1-N3: 1.358(4) Å, C11-N11: 1.289(4) Å, C11-N13: 1.354(4) Å, N1-N2: 1.480(3) Å, N3-N4: 1.423(3) Å, N11-N12: 1.489(3) Å, N13-N14: 1.418(3) Å.

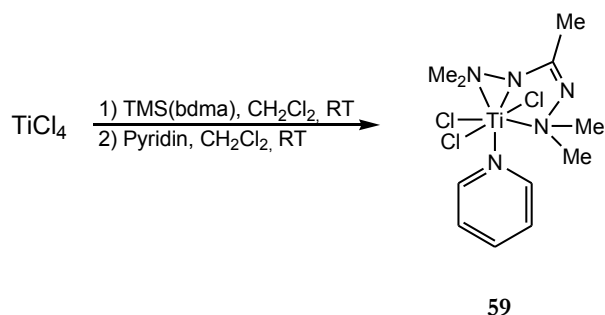
Prinzipiell gilt für die Bindungssituation im Hafnium-Komplex **65** das gleiche wie für den Zirkonium-Komplex **62**, allerdings ist der Vergleich mit η^2 -Hydrazido-Komplexen aufgrund des geringen vorhandenen Datenmaterials nicht repräsentativ.

⁷⁶ Als kooperativer Effekt wird hier der Effekt bezeichnet, dass durch die zusätzliche Koordination der Dimethylamino-Gruppe einer η^2 -gebundenen Hydrazin-Einheit das koordinierte Kation stärker an das Hydrazin gebunden wird. Dadurch wird die Bindung zwischen dem einfach negativ geladenen Stickstoffatom und dem Zentralmetall kürzer.

Allen drei Komplexen gemein ist die Pyramidalisierung der anionischen Stickstoffatome: Die Winkelsummen um diese Stickstoffatome betragen im Mittel 351.9° , 348.7° und 352.1° (in der Reihenfolge **58**, **62** und **65**) bedingt durch die erhöhte Spannung durch die η^2 -Koordination der Hydrazidoeinheit. Im Gegensatz dazu betragen die Winkelsummen der Dimethylaminogruppen der η^2 -gebundenen Hydrazidoreste 342.5° , 340.7° und 340.8° (in der Reihenfolge **58**, **62** und **65**)⁷⁷, was für eine Depyramidalisierung und damit eine Umhybridisierung der Dimethylaminogruppen in Richtung sp^2 spricht.

6.1.3 Beschreibung der Verbindung [Ti(bdma)Cl₃py] (**59**)

[Ti(bdma)Cl₃py] wird durch die Reaktion von TiCl₄ mit TMS(bdma) und Pyridin in Dichlormethan erhalten.



Schema 95: Synthese von [Ti(bdma)Cl₃py] (**59**).

Bei der Umsetzung von TiCl₄ mit TMS(bdma) bildet sich zuerst ein in Dichlormethan unlöslicher rotbrauner Feststoff,⁷⁸ der nach Isolierung und Umsetzung mit Pyridin in Dichlormethan zum Komplex [Ti(bdma)Cl₃py] (ebenfalls rot) depolymerisiert. Die Verbindung wurde mittels ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. EI-Massenspektrometrie ist nicht möglich, da unter EI-Bedingungen die Titan-Pyridin-Bindung bricht und nur Pyridin detektiert wird, während ESI-Massenspektren das Vorliegen des protonierten Liganden neben Pyridin zeigen. Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten, mit Hexan überschichteten, Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur erhalten.

⁷⁷ Das Metallkation wird nicht in Betracht gezogen, es werden nur die Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Hydrazidogruppe für die Berechnung berücksichtigt.

⁷⁸ Die Reaktion von TiCl₄ mit Tris(trimethylsilyl)benzamidin (TMS₃Ph-amd) ergibt [Ti(TMS₂Ph-amd)Cl₂(μ-Cl)]₂.^[69] Auf Grund der bisher beobachteten hohen LEWIS-Basizität des anionischen koordinierten Liganden und der Unlöslichkeit des Zwischenprodukts in Dichlormethan ist zu vermuten, dass sich nach der Eliminierung von TMSCl zuerst ein über das Iminstickstoffatom verknüpftes Koordinationpolymer der Art [Ti(bdma)Cl₃]_n bildet.

[Ti(bdma)Cl₃py] kristallisiert orthorhombisch mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle in der Raumgruppe *Pbca*.

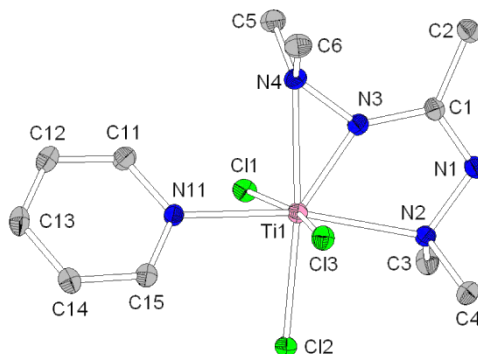


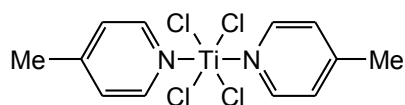
Abbildung 127: Molekülstruktur von [Ti(bdma)Cl₃py] (**59**). Ausgewählte Bindungslängen: Ti1-Cl1: 2.347(1) Å, Ti1-Cl2: 2.376(1) Å, Ti1-Cl3: 2.348(1) Å, Ti1-N2: 2.352(2) Å, Ti1-N3: 1.864(2) Å, Ti1-N4: 2.368(2) Å, Ti1-N11: 2.253(2) Å, C1-N1: 1.278(3) Å, C1-N3: 1.380(2) Å, N1-N2: 1.476(2) Å, N3-N4: 1.388(2) Å.

Das Titanatom ist verzerrt pseudooktaedrisch von drei Chloratomen (meridional) und vier Stickstoffatomen umgeben. Die Bindungslängen der Titan-Chlor-Bindungen betragen 2.35 Å (*Ti1-Cl1*, *Ti1-Cl3*) für die beiden zueinander *trans*-ständigen Chloratome und 2.38 Å für das zur η^2 -gebundenen Hydrazin-Gruppe *trans*-ständige Chloratom (*Ti1-Cl2*: *Bindungsverlängerung aufgrund des Trans-Einflusses der Stickstoffliganden*). Die beiden verbleibenden axialen Positionen werden vom Pyridin-Liganden (*Ti1-N11*: 2.25 Å) und der Dimethylaminoeinheit des bdma-Liganden (*Ti1-N2*: 2.35 Å) eingenommen. Die Bindungslängen weichen nicht deutlich von denen der literaturbekannten Komplexe ab (Abbildung 125, 126 und 128).

Die Winkel um das Titanatom herum liegen zwischen 82° und 103° für *cis*-ständige (*Ausnahme*: 67.4° für *N2-Ti1-N3*) und 168-174° für *trans*-ständige Liganden: Die kleineren Winkel (*N11-Ti1-Cl3/Cl1/Cl2/N4*: 83.2°, 84.4°, 87.3°, 87.6°) sind bei dem Stickstoffliganden des Pyridins und den dazu *cis*-stehenden Liganden zu finden, da diese von der verglichen mit dem Pyridin sperrigeren Dimethylamino-Gruppe zum Pyridin hingedrückt werden. Dies führt auch dazu, dass der Pyridinring nicht coplanar mit den anderen Liganden zu liegen kommt (*Diederwinkel C11-N11-Ti1-N4*: 35.5°). Der kleinste Winkel (*N2-Ti1-N3*: 67.4°) ist auf den bidentaten Liganden zurückzuführen.

Der Ligand liegt in der für Komplexe mit d⁰-konfigurierten Kationen typischen 1,2,4-Koordination vor. Durch die η^2 -gebundene Hydrazineinheit wird der Winkel um das amidische Stickstoffatom stark aufgeweitet (C1-N3-N4: 133.5°). Der Ligand ist aufgrund der Intraligandabstände C1-N1 (1.28 Å) und C1-N3 (1.38 Å) als Imin-Amid statt Amidinat zu betrachten. Interessanterweise liegt der Ligand (im Gegensatz zu den anderen η^2 -Chelatkomplexen) nahezu planar vor (*Winkel zwischen den Ebenen N2/Ti1/N3 und N2/N1/C1/N3*: 1.2°). Auch das amidische Stickstoffatom zeigt nur eine geringe Tendenz zur Pyramidalisierung (Winkelsumme um N3: 359.9°), was möglicherweise auf die Ausbildung einer d π -p π -Doppelbindung (Ti1-N3) zurückzuführen ist, was aber mit einer Angleichung der Bindungslängen C1-N1 und C1-N3 einhergehen müsste (siehe Diskussion bei [Ta(bdma)Cl₄]). Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass durch die sperrigen Liganden Pyridin und NMe₂ (N2

und N11) der Ligand in der sterisch günstigsten planaren Anordnung vorliegt, da ein Kippen des Liganden entlang der Linie N2-N3 dazu führen würde, dass sich die Methylgruppen der Dimethylaminoeinheit und der cis-ständigen Chloratome zu nahe kommen (Abstände C3-Cl1/Cl2: 3.39/3.33 Å, C4-Cl2/Cl3: 3.33/3.43 Å; Summe der VAN DER WAALS-Radien: 3.75 Å)



Ti-N	2.191(4) Å
Ti-Cl	2.298(1) Å

Abbildung 128: Titan-Chloro-Amino-Komplex.^[304]

Der Titankomplex **59** ist der einzige bisher charakterisierte Komplex, in dem ein Neutralligand neben einem anionischen bdma-Ligand-Fragment vorliegt. Durch die starke LEWIS-Säure Ti^{4+} und dem daraus resultierenden Elektronenentzug aus dem Liganden bdma wird die Neigung des Liganden, als Brückenligand für weitere Komplex-Kationen zu dienen, vermindert, sodass der im Vergleich dazu schwächere Ligand Pyridin in der Lage ist, im Komplex gebunden zu bleiben.

6.1.4 Beschreibung der Verbindung $[\text{HfCl}_4(\text{Hbdma})\text{py}]$ (**66**)

Die Verbindung $[\text{HfCl}_4(\text{Hbdma})\text{py}]$ wurde in sehr geringen Ausbeuten aus der Umsetzung von $\text{TMS}(\text{bdma})$ mit HfCl_4 in Anwesenheit von Pyridin in Dichlormethan erhalten. Beabsichtigt war die Synthese der Verbindung $[\text{Hf}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{py}]$ als Analogon zu der entsprechenden Titanverbindung. Da das bdma-Übertragungsreagenz *in situ* aus $\text{Li}(\text{bdma})$ und TMSCl dargestellt wurde, ist davon auszugehen, dass das Silylierungsmittel TMSCl mit TMSOH bzw. HCl verunreinigt war,⁷⁹ welche als Protonenquelle für den isolierten Hafniumkomplex dienen können. Eine gezielte Synthese ist bisher nicht unternommen worden.

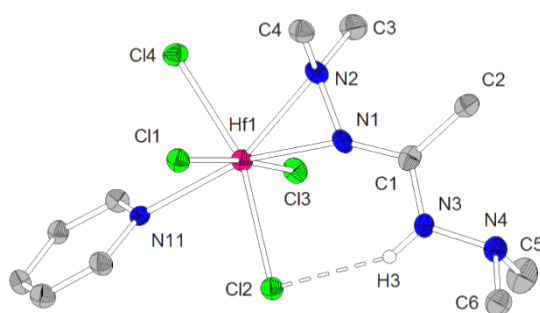


Abbildung 129: Molekülstruktur von $[\text{HfCl}_4(\text{Hbdma})\text{py}]$ (**66**). Ausgewählte Bindungslängen: Hf1-Cl1: 2.428(2) Å, Hf1-Cl2: 2.519(2) Å, Hf1-Cl3: 2.435(2) Å, Hf1-Cl4: 2.469(2) Å, Hf1-N1: 2.144(8) Å, Hf1-N2: 2.297(8) Å, Hf1-N11: 2.371(8) Å, C1-N1: 1.336(13) Å, C1-N3: 1.311(14) Å, Cl2-H3: 2.453 Å, N1-N2: 1.398(12) Å, N3-N4: 1.419(11) Å, N3-H3: 0.88 Å.

⁷⁹ Siehe die Beschreibung der Verbindung **6**.

Die Verbindung kristallisiert monoklin ohne Lösungsmittel in der Raumgruppe $P12_1/c1$ und mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Das Hafniumatom ist bei Betrachtung des Hydrazidinliganden als pseudomonodentaten Liganden verzerrt oktaedrisch⁸⁰ von vier Chloratomen (äquatoriale Positionen) und drei Stickstoffatomen (axiale Positionen) koordiniert.

Die Bindungsabstände zwischen den Stickstoffatomen und dem Hafniumatom betragen 2.14 und 2.30 Å für die Hbdma-Einheit (Hf1-N1 bzw. Hf1-N2) bzw. 2.37 Å für die Hafnium-Pyridin-Bindung (Hf1-N11). Die Hafnium-Chlor-Abstände liegen zwischen 2.43 (Cl1, Cl3) und 2.47/2.52 Å (für Cl4/Cl2). Damit liegen die Abstände in den für Hafniumkomplexen üblichen Dimensionen (siehe Abbildung 130):

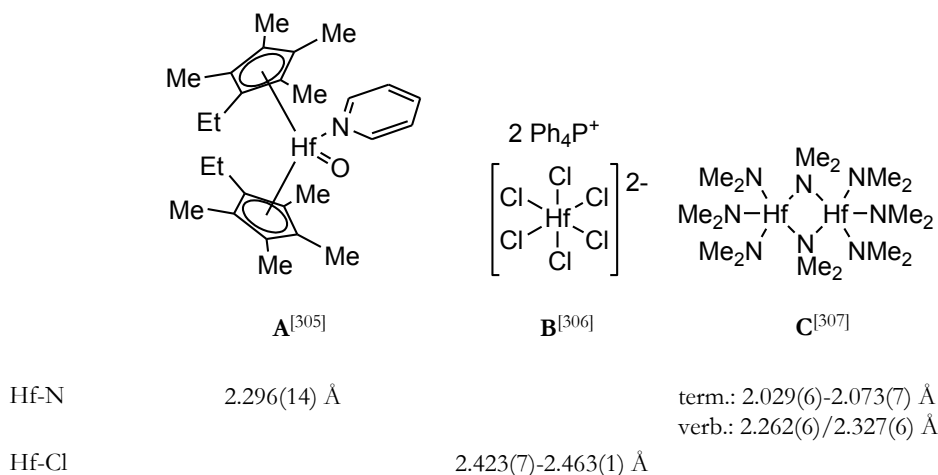


Abbildung 130: Hafnium-Komplexe mit verschiedenen Liganden.^[305-307] term: terminale Einheiten, verb.: verbrückende Einheiten.

Die Bindung zwischen Hf1 und N1 liegt im Bereich einer Amid-Bindung. Dies ist dadurch zu erklären, dass die intramolekular vorliegende Wasserstoffbrücke (N3-H-Cl2) zu einer Tautomerisierung führt, sodass Elektronendichte von der NH-Bindung auf den Liganden übertragen werden kann (siehe Abbildung 131). Das führt gleichzeitig dazu, dass das Chloratom, welches an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, den längsten Abstand zum Hafniumatom aufweist, da es durch die positive Partialladung ein schwächerer σ -Donor wird.

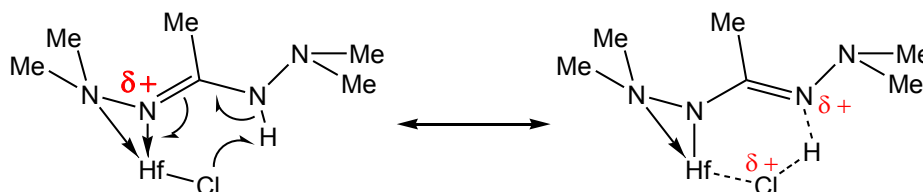


Abbildung 131: Mesomere Grenzformeln innerhalb des Fragmentes {HfCl(Hbdma)}.

⁸⁰ Nach anderer Sichtweise verzerrt pentagonal bipyramidal: idealisierte Achse läuft durch Cl1, Hf1 und Cl3; Die Atome Hf1, Cl2, Cl4, N1, N2 und N11 liegen nahezu perfekt in einer Ebene. Im Folgenden wird der Komplex als oktaedrisch bezeichnet, die "Hauptachse" läuft durch N11 und Hf1.

Diese Wasserstoffbrücke ist unter anderem dafür verantwortlich, dass der Ligand coplanar zu den *cis*-ständigen Liganden steht: Derartige Beispiele sind von RHEINGOLD *et al.* vor kurzem beschrieben worden.^[308] In diesen Fällen waren es substituierte Pyrazole, die mit der beinhalteten NH-Funktionalität intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloratomen ausbildeten (*cis*-[HfCl₄(3-Methylpyrazol)₂] und *cis*-[HfCl₄(3,5-Dimethylpyrazol)₂]). Ob Orbitalwechselwirkungen, z. B. zwischen dem sp³-Hybridorbital der zusätzlich gebundenen NMe₂-Einheit (N2) und dem d_{yz}-Orbital des Hafniums, die koplanare Anordnung unterstützen, müsste durch DFT-Rechnungen belegt werden.

Des Weiteren ist die Wasserstoffbrückenbindung dafür verantwortlich, dass die NH-Funktionalität keine ausgeprägte Acidität aufweist: Der Komplex wurde mit verschiedenen Basen (LiHMDS, KHMDS, KH) umgesetzt, um die Ligand-Einheit zu deprotonieren und nach einer Salzeliminierung den zu **59** analogen Komplex [Hf(bdma)Cl₃py] zu erhalten. Dabei konnte aus den Reaktionen nur der unveränderte Edukt-Komplex isoliert werden, Anzeichen für eine Deprotonierung wie eine einsetzende Gasentwicklung im Falle von KH oder veränderte ¹H-NMR-Spektren wurden nicht beobachtet.⁸¹

Dieser Komplex zeigt den für frühe Übergangsmetalle mit d⁰-Elektronenkonfiguration typischen η²-Koordinationsmodus substituierter Hydrazine.^[302,309,310]

[HfCl₄(Hbdma)py] ist das erste Beispiel eines N,N,N'-Triorganylhydrazino-Komplexes des Hafniums.

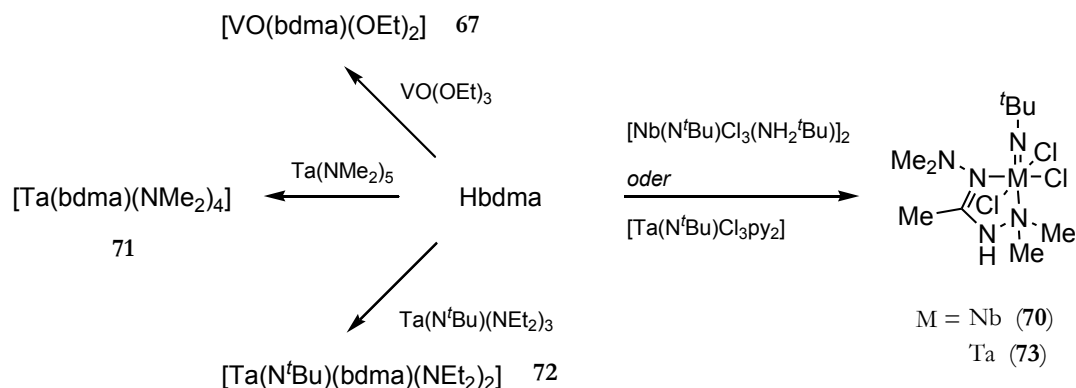
Die Koordination des Hafniumatoms im Komplex **66** ist dahingehend ungewöhnlich, als dass Addukte des Hafniumtetrachlorides der Form [HfCl₄L₂] (L = *monodentater Ligand*, z.B. THF, 1/2 TMEDA, Pyrazol) zumeist in der *cis*-Konformation vorliegen: Das ist in vielen Fällen durch die Form des Liganden gegeben, z. B. bei Verwendung bidentater Liganden wie TMEDA, MeSeCH₂CH₂SeMe oder Ph₂PCH₂CH₂PPh₂. Bisher ist nur ein Beispiel eines *trans*-konfigurierten Komplexes strukturell charakterisiert worden (*trans*-[HfCl₄(1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden)₂])^[311]: Die Konformation resultiert wahrscheinlich aus der Sterik der sperrigen *iso*-Propylgruppen, da aus elektronischen Gründen heraus die *cis*-Anordnung günstiger ist. Das in [HfCl₄(Hbdma)py] die Neutralliganden Hbdma und Pyridin in *trans*-Stellung zu einander stehen lässt sich damit erklären, dass das Hydrazin-Derivat Hbdma ein Ligand mit einem starken *Trans*-Effekt ist und somit das Isomer energetisch am günstigsten ist, bei welchem dem Hbdma-Liganden der Ligand mit dem schwächsten *Trans*-Effekt gegenübersteht (Pyridin).

Im Festkörper sind keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen zu erkennen.

⁸¹ Zur kinetischen Hemmung bei der Deprotonierung von in Wasserstoffbrückenbindungen eingebetteten Heteroatom-Wasserstoff-Funktionalitäten siehe Teil II, Seite 3.3.2.

6.2 Komplexe der Gruppe 5 mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

Mit dem Liganden Hbdma konnten verschiedene Komplexe der Gruppe 5 synthetisiert werden:

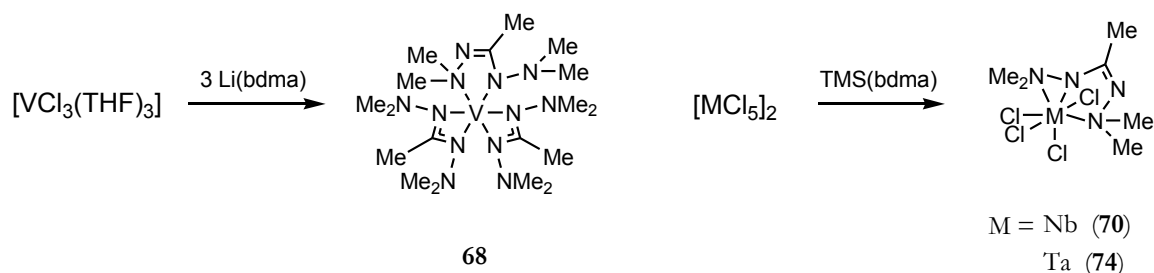


Schema 96: Übersicht über die mit Hbdma synthetisierten Komplexe der Gruppe 5. Die Komplexe **67**, **71** und **72** konnten mittels HR-EI-Massenspektrometrie sowie per NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. **70** und **73** wurden mittels NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse identifiziert, für **73** konnte darüberhinaus erfolgreich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

In Umsetzungen mit Hbdma konnten einerseits Ligandaustauschreaktionen wie bei der Bildung von **70** und **73** beobachtet werden, zum anderen konnten aus Amin- und Alkoholeliminierungsreaktionen die Komplexe **67**, **71** und **72** gewonnen werden. Alle Komplexe sind farblose bis blassgelbe Feststoffe mit Ausnahme des Vanadiumkomplexes **67**, der eine braun-rote, bei vermindertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit ist. **70** und **73** konnten analysenrein erhalten werden. Im Gegensatz dazu war es nicht möglich, von **67** eine verlässliche Elementaranalyse zu erhalten, da die Verbindung die für die Verbrennungsanalyse vorgesehenen Zinn-Tiegel korrodiert. Die Amido-Komplexe **71** und **72** enthielten noch zu verschiedenen Anteilen die Edukte Hbdma und $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ bzw. $\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{NEt}_2)_3$, die sich weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation entfernen liessen. Somit ist das gleiche Problem zu beobachten wie bei der Synthese der Zirkonium- und Hafnium-Komplexe **60**, **61**, **63** und **64**.

Vom Tantal-Komplex **73** ist es gelungen, eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen. Die Versuche mit anderen Vanadium-Edukten wie VOCl_3 oder $\text{V}(\text{NtBu})\text{Cl}_3$ führten zu der Oxidation des Hbdma-Liganden. Das gleiche Phänomen wurde beobachtet bei der Reaktion von $[\text{VO}(\text{bdma})(\text{OEt})_2]$ mit TMSCl .

Aus $\text{Li}(\text{bdma})$ (**45**) und $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ konnte der homoleptische Komplex $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (**68**) erhalten werden, die Reaktion von $\text{TMS}(\text{bdma})$ mit NbCl_5 bzw. TaCl_5 ergab die Tetrachlorokomplexe $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ (**70**), Ta (**74**)).



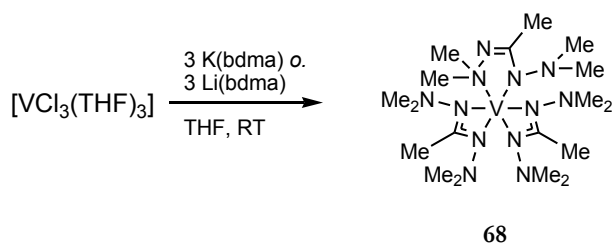
Schema 97: Reaktion von $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ mit $\text{Li}(\text{bdma})$ und Bildung von $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ (**70**), Ta (**74**)) aus $\text{TMS}(\text{bdma})$ und $[\text{MCl}_5]_2$. Alle Komplexe wurden mittels Röntgenbeugungsmethoden sowie durch HR-EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. **70** und **74** wurden zusätzlich über NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Der Vanadiumkomplex ist bei Raumtemperatur ein violetter Feststoff, der sich in heißem Hexan löst. **70** (rot) und **74** (gelb) sind ebenfalls bei Raumtemperatur Feststoffe, zeigen jedoch im Gegensatz zu **68** eine geringe Löslichkeit in Hexan, sind aber sehr gut in chlorierten Lösungsmitteln löslich.

Im Folgenden werden die Komplexe **68**, **70**, **73** und **74** genauer diskutiert.

6.2.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (**68**)

Der Komplex $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (**68**) wurde aus Umsetzungen von $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ mit drei Äquivalenten $\text{K}(\text{bdma})$ oder $\text{Li}(\text{bdma})$ in THF erhalten:



Schema 98: Darstellung von $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (**68**).

68 ist ein bei Raumtemperatur grüner hexanlöslicher Feststoff. Der Komplex wurde mittels IR-spektroskopischer, HR-EI-MS-spektrometrischer, elementar- und kristallstrukturanalytischer Methoden charakterisiert.

Die NMR-Spektren von **68** zeigen keine Signale, was auf die paramagnetische Natur der Metallzentren zurückzuführen ist.

68 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen (-23°C) von bei Raumtemperatur gesättigten Lösungen in Hexan erhalten.

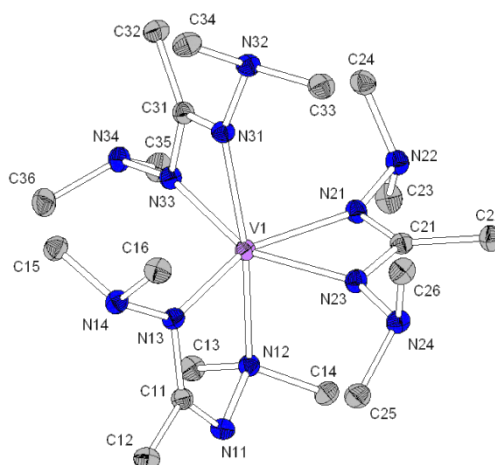


Abbildung 132: Molekülstruktur von $[V(bdma)_3]$ (**68**). Ausgewählte Bindungslängen: V1-N12: 2.200(1) Å, V1-N13: 1.988(1) Å, V1-N21: 2.160(1) Å, V1-N23: 2.167(1) Å, V1-N31: 2.179(1) Å, V1-N33: 2.076(1) Å, C11-N11: 1.302(2) Å, C11-N13: 1.374(2) Å, C21-N21: 1.333(2) Å, C21-N23: 1.332(2) Å, C31-N31: 1.320(2) Å, C31-N33: 1.356(2) Å, N11-N12: 1.480(2) Å, N13-N14: 1.449(2) Å, N21-N22: 1.434(2) Å, N23-N24: 1.440(2) Å, N31-N32: 1.446(2) Å, N33-N34: 1.440(2) Å.

In dem Komplex **68** ist das V^{3+} -Kation verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen und damit von jeweils drei bdma-Liganden umgeben. Zwei Ligandeneinheiten koordinieren in der für Amidinate üblichen Koordinationsweise über die beiden inneren Stickstoffatome, während der dritte Ligand in der 1,4-Koordination vorliegt. Vermutlich ist die amidinartige Koordination durch das kleine, harte V^{III} -Kation begünstigt: Die Koordination über ein amidisches Stickstoffatom mit zwei weiteren Substituenten ist sterisch günstiger als die Bindung an ein Amin-Stickstoffatom mit drei weiteren Substituenten. $[V(bdma)_3]$ (**68**) und $[Cr(bdma)_3]$ (**75**) sind isostrukturell, **75** weist die gleiche Ligand-Anordnung und –isomerie wie **68** auf.

Im Gegensatz zum Chrom-Komplex **75** zeigt $[V(bdma)_3]$ (**68**) eine deutliche, für d^2 -elektronenkonfigurierte Kationen erwartete, JAHN-TELLER-Verzerrung. Tabelle 16 zeigt die Bindungslängen der beiden Komplexe:

	$[V(bdma)_3]$ 68	$[Cr(bdma)_3]$ 75
M-N12	2.200(1) Å	2.146(2) Å
M-N13	1.988(1) Å	2.028(2) Å
M-N21	2.160(1) Å	2.089(2) Å
M-N23	2.167(1) Å	2.084(2) Å
M-N31	2.179(1) Å	2.106(2) Å
M-N33	2.076(1) Å	2.121(2) Å

Tabelle 16: Vergleich der Bindungslängen der homoleptischen Komplexe **68** und **75**.

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich streuen die Werte der Bindungslängen in dem Komplex $[V(bdma)_3]$ über einen Bereich von 1.988(1)-2.200(1) Å (entspricht einem Bereich von 0.212 Å), im Gegensatz zu dem Komplex $[Cr(bdma)_3]$, dessen Bindungslängen einen Bereich von 2.028(2)-2.146(2) Å (entspricht 0.118 Å) abdecken. Bei dem Vanadium-Komplex **68** stehen die beiden

Stickstoffatome, die die beiden längsten V-N-Bindungen ausbilden (N12 und N31), in *trans*-Stellung zueinander, eine Konsequenz der durch die JAHN-TELLER-Verzerrung bewirkten Dehnung des Koordinationsoktaeders. Diese Dehnung lässt sich im analogen Chrom-Komplex **75** nicht feststellen, da in diesem Fall die beiden Stickstoffatome mit den beiden längsten Chrom-Stickstoff-Bindungen *cis*-ständig zu einander angeordnet sind (N23 und N33).

Die beiden Stickstoffatome, die im Komplex **68** zu Vanadium den kürzesten Abstand haben, sind *cis*-ständig zu einander (V1-N13: 1.99 Å, V1-N33: 2.08 Å). In Anbetracht der Tatsache, dass die Intraligandabstände ebenfalls unterschiedlich ausfallen (Für $[V(bdma)_3]$: C11-N11: 1.30 Å, C11-N13: 1.37 Å; C21-N21: 1.33 Å, C21-N23: 1.33 Å; C31-N31: 1.32 Å, C31-N33: 1.36 Å), können die Liganden als drei verschiedenartig koordinierte Liganden betrachtet werden: Eine bdma-Einheit koordiniert in der 1,4-Koordination mit lokalisierten Ladungen (grüner Ligand, Abbildung 133), eine liegt in der 2,4-Form vor mit neben einander vorliegenden Doppel- und Einfachbindungen (roter Ligand, Abbildung 133), während der dritte Ligand regulär amidinartig mit delokalisierten Bindungen koordiniert (blauer Ligand, Abbildung 133). Damit weist der Komplex eine ähnliche Ligatoratom-Anordnung auf wie der Komplex *cis*- $[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$.^[315] Die Liganden mit der schwächsten Stellung innerhalb der spektrochemischen Reihe gehen in die Positionen, die aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung die längsten Bindungen aufweisen (bei $[V(bdma)_3]$: N12 und N31, axiale Positionen oben und unten, bei *cis*- $[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$: Chloratome in axialer Position oben und unten), während die übrigen Liganden entsprechend ihrer Donorfähigkeit bzw. ihres *Trans*-Einflusses die äquatorialen Positionen einnehmen (bei $[V(bdma)_3]$: anionische Stickstoffatome N13 und N33 *cis*-ständig, bei *cis*- $[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$: H₂O-Liganden *cis*-ständig). Ein anderes Beispiel für diese Anordnung ist der Komplex *trans*- $[VCl_2(H_2O)_4]^+$.^[30,316] In diesem sind die Chloro-Liganden, die am unteren Ende der spektrochemischen Reihe stehen, in die axialen Positionen, während die besseren Donormoleküle (H₂O) die äquatorialen Positionen einnehmen.

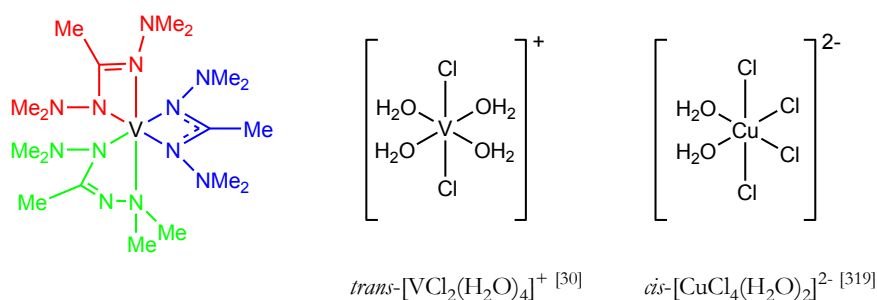


Abbildung 133: Verschiedene Koordinationsmodi des Liganden bdma im Komplex $[V(bdma)_3]$ und Beispiele für ähnliche Systeme.

Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die Bindungen im Komplex $[V(bdma)_3]$ generell länger als in vergleichbaren Systemen sind (siehe Abbildung 134), was zum einen sterische Gründe hat (für den homoleptischen Komplex **A**) und zum anderen auf die geringere Koordinationszahl in **B** und **C** (Abb. 134) zurückzuführen ist.

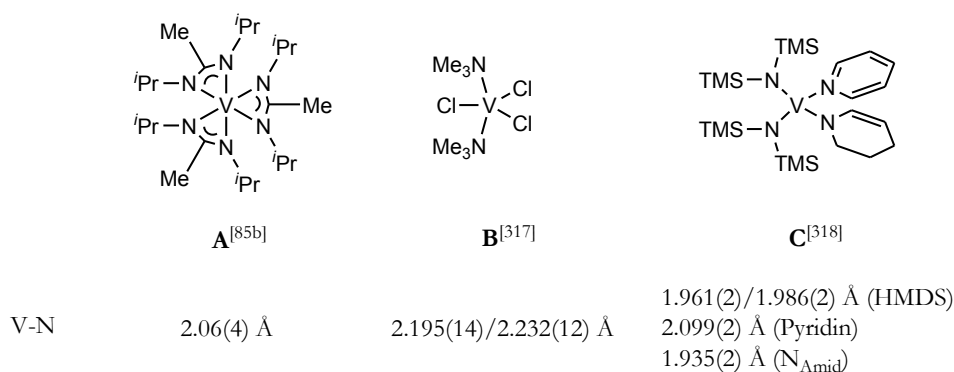
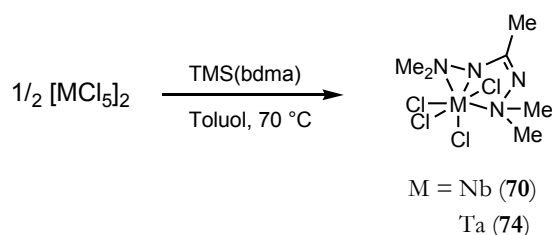


Abbildung 134: Verschiedene Vanadium-Amid/Amin-Komplexe.^[85b,317,318] In Komplex **C** ist sowohl ein neutraler Pyridin- als auch ein anionischer Tetrahydropyridin-Ligand gebunden.

Im Festkörper sind keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen zu erkennen.

6.2.2 Beschreibung der Verbindungen [Nb(bdma)Cl₄] (**81**) und [Ta(bdma)Cl₄] (**82**)

Die Komplexe [M(bdma)Cl₄] (*M* = Nb, Ta) wurden durch die Reaktion von [MCl₅]₂ mit TMS(bdma) in Toluol bei 70 °C erhalten.



Schema 99: Synthese der Komplexe [Nb(bdma)Cl₄] (**70**) und [Ta(bdma)Cl₄] (**74**).

Beim Vereinigen der Pentachloride von Niob bzw. Tantal mit TMS(bdma) in Toluol bei Raumtemperatur wird aus den MCl₅-Suspensionen augenblicklich eine rote Lösung erhalten, was vermutlich auf eine Adduktbildung der Art [MCl₅{TMS(bdma)}] zurückzuführen ist. Erst nach Erhitzen (*führt zur Abspaltung von TMSCl*) und Abkühlen lassen auf Raumtemperatur werden die Komplexe erhalten. Die Verbindungen [M(bdma)Cl₄] (*M* = Nb, Ta) sind gelbe (in grobkristalliner Form rote) Feststoffe, die luft- und wasserstabil sind (*Hydrolyseversuche mit [Nb(bdma)Cl₄] in Wasser lieferten erst nach mehreren Wochen Nb₂O₅*). Sie wurden ¹H-, ¹³C- und IR-spektroskopisch sowie EI-massenspektrometrisch, elementaranalytisch und durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

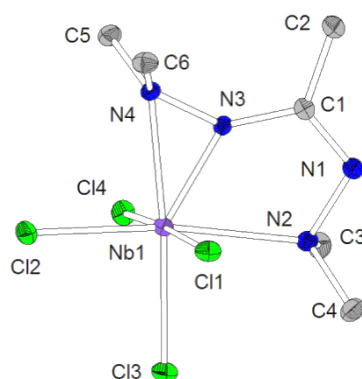


Abbildung 135: Molekülstruktur von $[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**70**). Ausgewählte Bindungslängen: Nb1-Cl1: 2.338(1) Å, Nb1-Cl2: 2.403(1) Å, Nb1-Cl3: 2.387(1) Å, Nb1-Cl4: 2.374(1) Å, Nb1-N2: 2.414(2) Å, Nb1-N3: 1.931(2) Å, Nb1-N4: 2.286(2) Å, C1-N1: 1.277(3) Å, C1-N3: 1.386(3) Å, N1-N2: 1.475(2) Å, N3-N4: 1.387(2) Å. Ausgewählte Winkel: Nb1-N3-C1: 131.2(1)°, Nb1-N3-N4: 85.4(1)°, C1-N3-N4: 133.9(2)°.

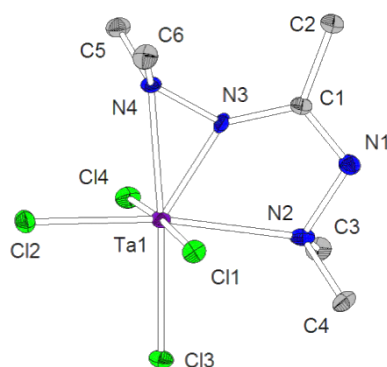


Abbildung 136: Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**). Ausgewählte Bindungslängen: Ta1-Cl1: 2.328(2) Å, Ta1-Cl2: 2.389(2) Å, Ta1-Cl3: 2.381(2) Å, Ta1-Cl4: 2.356(2) Å, Ta1-N2: 2.422(6) Å, Ta1-N3: 1.917(6) Å, Ta1-N4: 2.317(4) Å, C1-N1: 1.292(8) Å, C1-N3: 1.367(8) Å, N1-N2: 1.490(7) Å, N3-N4: 1.399(7) Å. Ausgewählte Winkel: Ta1-N3-C1: 134.5(5)°, Ta1-N3-N4: 87.2(3)°, C1-N3-N4: 135.4(5)°.

	$[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (70)	$[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (74)
M-Cl	2.338(1)-2.403(1) Å	2.328(2)-2.389(2) Å
M-NMe ₂	2.414(2) Å	2.422(6) Å
M- <u>N</u> NMe ₂	1.931(2) Å	1.917(6) Å
M-N <u>N</u> Me ₂	2.286(2) Å	2.317(4) Å
C-N	1.386(3) Å	1.367(8) Å
C=N	1.277(3) Å	1.292(8) Å

Tabelle 17: Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **70** und **74**.

Die Komplexe kristallisieren aus heißgesättigter toluolischer Lösung monoklin in der Raumgruppe $P12_1/c1$ ($[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$) bzw. $P2_12_12_1$ ($[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$, orthorhombisch) mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In beiden Verbindungen sind die Kationen verzerrt pseudo-oktaedrisch⁸² von vier Chlor- und drei Stickstoffatomen koordiniert. Die Hydrazineinheit ist η^2 -gebunden und *cis*-ständig zur koordinierten Dimethylaminogruppe. Die Bindungslängen der

⁸² Zum Begriff „pseudooktaedrisch“ siehe **6.1.4**.

Metall-Chlor-Bindungen variieren zwischen 2.34 Å und 2.40 Å für das Niob-Derivat und zwischen 2.33 Å und 2.39 Å für den Tantalokomplex. Die ausgedehnteren 5d-Orbitale des Tantalatoms ermöglichen eine bessere Überlappung mit den 3p-Orbitalen der Chloratome als die kleineren 4d-Orbitale des Niob-Atoms, was zu geringfügig kürzeren Metall-Chlor-Abständen in $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ aufgrund der Ausbildung von $\text{d}_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Bindungen führt. Die verschiedenen Abstände sind dabei vor allem durch Sterik bestimmt: Das Chloratom, von dem der Ligand weggekippt ist (siehe unten), weist den kürzesten M-Cl-Abstand in den Komplexen auf ($M1\text{-Cl}1$: Nb = 2.34 Å, Ta = 2.33 Å). Die übrigen Bindungslängen liegen über 2.37 Å (Nb) bzw. 2.36 Å (Ta), wobei die längsten Bindungen der η^2 -gebundenen Hydrazineinheit gegenüberliegen ($M1\text{-Cl}2$: Nb = 2.40 Å, Ta = 2.39 Å), was auf den starken *Trans*-Einfluss der Hydrazingruppe zurückzuführen ist. Die Abstände zwischen den Kationen und den Stickstoffatomen der beiden Komplexe **70** und **74** unterscheiden sich nicht signifikant voneinander abgesehen von der Bindung M-N4: Die Dimethylaminogruppe der η^2 -gebundenen Hydrazin-Einheit weist im Niob-Komplex **70** eine kürzere Bindung zum Zentralatom auf als die analoge Bindung im Tantalokomplex **74**. Dies kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden, da die Chloratome im Tantalokomplex näher am Zentralatom lokalisiert sind und damit eine stärkere repulsive Wechselwirkung auf die erwähnte Dimethylaminogruppe ausüben als in **70**. Ein Vergleich mit den Strukturdaten der Verbindungen **58** und $58 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ zeigt, dass die Bindung zwischen der Dimethylaminogruppe der η^2 -gebundenen Hydrazineinheit empfindlich auf sterische Einflüsse reagiert, was auf eine vergleichsweise schwache Bindung hinweist.

Das Auftreten einer η^2 -gebundenen Hydrazineinheit erzeugt im koordinierten Liganden einen erheblichen sterischen Druck: Die Winkel C1-N3-N4 liegen bei 133.9(2)° und 135.4(5)° (Nb- bzw. Ta-Komplex). Dies führt zu einer Abwinkelung des gesamten Liganden (*Winkel zwischen den Ebenen N1-N2-N3-C1 und N2-M-N3*: 18.8(1)° für Nb, 11.0(2)° für Ta), die interessanterweise für den Niobkomplex deutlich stärker ausgeprägt ist. Damit einhergehend ist eine erhebliche Pyramidalisierung des Stickstoffatoms N3 im Niobkomplex im Vergleich zum Tantalokomplex zu beobachten (*Winkelsummen um N3 in $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$* : M = Nb: 350.5(2)°, Ta: 357.1(7)°). Das deutet auf eine Hybridisierung in Richtung sp^3 hin, die damit erklärt werden kann, dass die am amidischen Stickstoffatom lokalisierte negative Ladung nicht in ausreichendem Maße durch eine π -Bindung zum Niob hin (aufgrund der oben erwähnten kleineren 4d-Orbitale) stabilisiert werden kann und dass das System diesem energetisch ungünstigen Zustand durch eine Umhybridisierung ausweicht (siehe Abbildung 137).

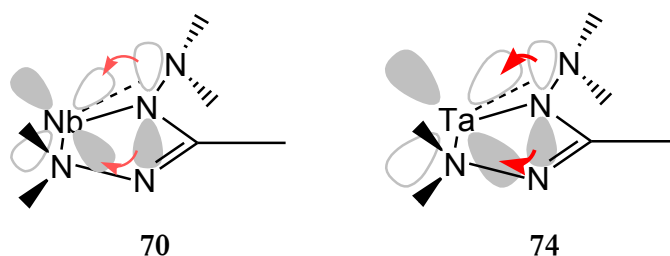
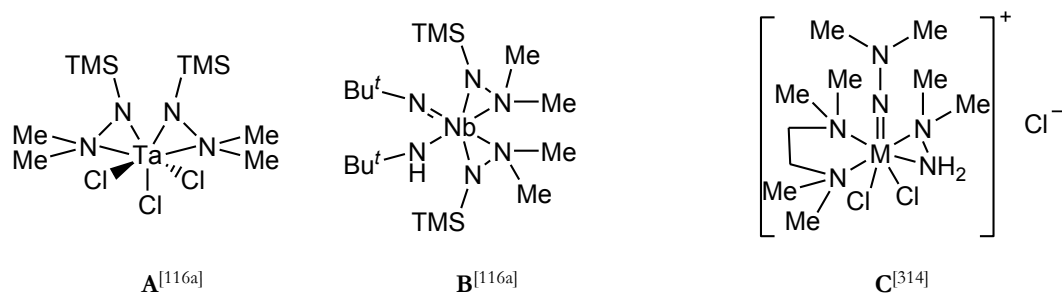


Abbildung 137: Qualitativer Vergleich der $\text{p}_{\pi}\text{-d}_{\pi}$ -Wechselwirkung in den Komplexen **70** und **74**.

Ein Vergleich mit literaturbekannten Hydrazido- und Chloro-Komplexen des Niobs und Tantals zeigt keine besonderen Auffälligkeiten (siehe Abbildung 138).



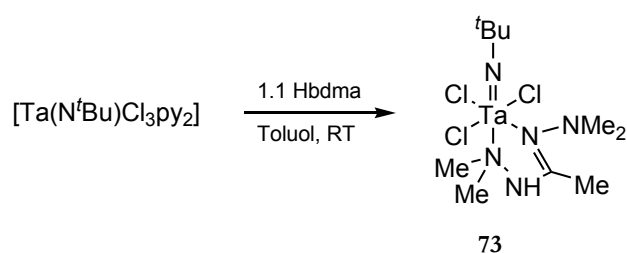
M-N	1.956(6)/1.959(6) Å (NTMS) 2.092(8)/2.201(7) Å (NMe ₂)	2.015(1)/2.044(1) Å (NTMS) 2.250(2)/2.388(2) Å (NMe ₂)	2.369(3)/2.374(3) Å (Nb, TMEDA) 2.221(3) Å (Nb, Hydrazin) 2.346(3)/2.356(3) Å (Ta, TMEDA) 2.219(3) Å (Ta, Hydrazin)
M-Cl	2.420(1)-2.440(1) Å		2.468(1)/2.550(1) Å (Nb) 2.451(1)/2.528(1) Å (Ta)

Abbildung 138: Verschiedene Tantal- und Niob-Komplexe.^[116a,314]

Im Festkörper der beiden Komplexe **70** und **74** können keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen festgestellt werden.

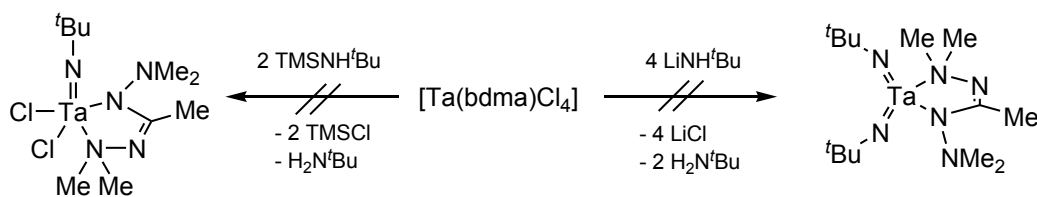
6.2.3 Beschreibung der Verbindung [Ta(N^tBu)Cl₃(Hbdma)] (**73**)

73 wurde als gelber Feststoff aus der Reaktion von [Ta(N^tBu)Cl₃py₂] mit Hbdma in Toluol erhalten.



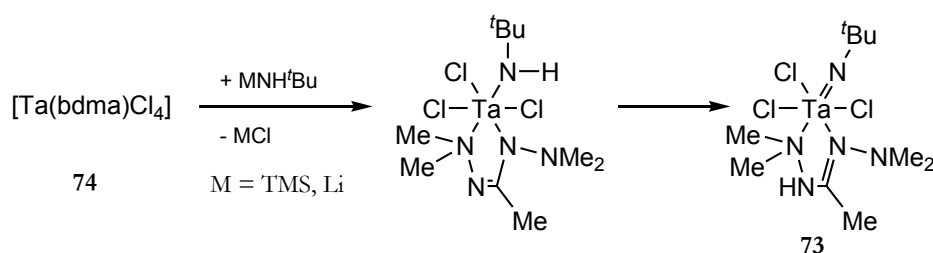
Schema 100: Synthese von [Ta(N^tBu)Cl₃(Hbdma)] (**73**).

73 wurde das erste Mal in geringen Ausbeuten bei der Umsetzung von [Ta(bdma)Cl₄] mit verschiedenen Äquivalenten eines NH^tBu-Synthons (z. B. LiNH^tBu oder TMSNH^tBu) erhalten. Ziel der Synthese war die Darstellung von Tantalimidokomplexen ([Ta(N^tBu)(bdma)Cl₂] bzw. [Ta(N^tBu)₂(bdma)]) über die Substitution der Chlorsubstituenten und anschließender Deprotonierung unter Eliminierung eines weiteren Chlorid-Liganden.



Schema 101: Misslungene Derivatisierungen von $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$.

Es zeigte sich jedoch, dass eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Ta}$ laut CHN- und Chloridbestimmung das Hauptprodukt und die Substitution weiterer Chloro-Liganden erfolglos war (siehe Schema 101). Anhand des ^1H -NMR-Spektrums war es nicht möglich, zwischen einer Verbindung der Form $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ oder $[\text{Ta}(\text{bdma})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ zu unterscheiden, zu diesem Zwecke wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Ligand in der protonierten Form als Neutralligand koordiniert vorliegt. Sehr wahrscheinlich findet im ersten Reaktionsschritt zwischen $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ und LiNH^tBu bzw. TMSNH^tBu die Eliminierung von LiCl bzw. TMSCl statt. Das Imin-Stickstoffatom des Liganden weist eine ausgeprägte Basizität auf, sodass das intermediär gebildete $[\text{Ta}(\text{bdma})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ unter Ausbildung der stabilen Imido-Funktionalität zu $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ umlagert (siehe Schema 102).



Schema 102: Postulierter Mechanismus der Bildung von **73**.

Es stellte sich anschließend heraus, dass ein besserer Zugang zu dieser Verbindung über die Ligandsubstitution von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ mit 1.1 Äquivalenten Hbdma besteht.

Versuche, $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ durch starke Basen zu deprotonieren und in Verbindungen der Art $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{bdma})\text{Cl}_2\text{L}]$ (mit L = Neutralligand wie z. B. Pyridin) zu überführen oder die Chloridoliganden durch starke Nucleophile wie z. B. LiCH_2TMS oder LiNMe_2 zu substituieren (Bildung von $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{bdma})\text{X}_2$, mit $\text{X} = \text{CH}_2\text{TMS}$ oder NMe_2), scheiterten bisher. Es zeigte sich in allen Umsetzungen, dass die Reaktionen Produktgemische unbestimmter Art ergeben, die sich durch Umkristallisation oder Sublimation nicht aufreinigen ließen und weder in NMR- noch Massespektren Hinweise auf die etwaige Zusammensetzung geben.

Einkristalle der Verbindung wurden durch Lagerung einer gesättigten Chloroformlösung bei -23°C erhalten. $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnab$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle aus.

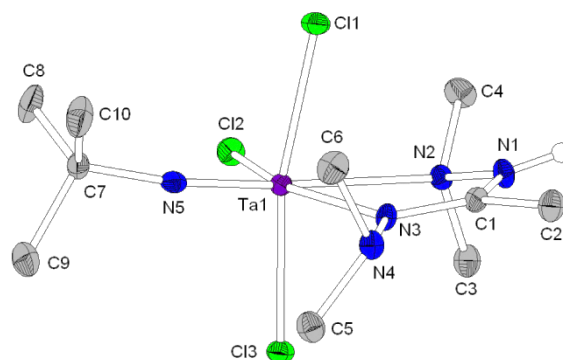


Abbildung 139: Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ (**73**). Ausgewählte Bindungslängen: Ta1-Cl1: 2.400(1) Å, Ta1-Cl2: 2.377(1) Å, Ta1-Cl3: 2.433(1) Å, Ta1-N2: 2.510(4) Å, Ta1-N3: 2.182(4) Å, Ta1-N5: 1.748(4) Å, C1-N1: 1.324(6) Å, C1-N3: 1.324(6) Å, N1-N2: 1.420(5) Å, N1-H1: 0.88 Å, N3-N4: 1.443(5) Å.

Das Tantalatom Ta1 ist verzerrt oktaedrisch von drei Chloroliganden (Cl1, Cl2, Cl3) und drei Stickstoffatomen (N2, N3, N5; jeweils meridionale Anordnung) umgeben. Die Verzerrung ist dahingehend, dass die Chloroliganden vom Imidorest (N5, C7/C8/C9/C10) mit Winkeln zwischen 93 und 101° (Cl1/Cl3 bzw. Cl2) deutlich vom idealen Oktaederwinkel (90°) abweichen und zur koordinierenden NMe_2 -Funktionalität des Neutralliganden Hbdma hin gekippt sind (Winkel zwischen N2-Ta1-Cl1/Cl2/Cl3: 81.7, 82.9 bzw. 87.6°), was auf die relativ kurzen Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des *tert*-Butylrestes und der Chloratome zurückzuführen ist (Abstand C3-Cl3: 3.25 Å, Summe der VAN DER WAALS-Radien: 3.5 Å)^[30]

Der Ligand liegt in einer verzerrten planaren Form vor: Im Gegensatz zu anderen Beispielen liegen die Atome N2-N1-C1-N3-N4 (Diederwinkel N2-N1-C1-N3: 10.3(7)°) nicht in einer Ebene, ebensowenig wie die Atome des Heterometallazyklus Ta1-N3-C1-N1-N2 (Ausbildung einer Halbsessel-Struktur; Winkel zwischen den Ebenen Ta1-N2-N3 und N3-C1-N2-N1: 15.8(2)°). Dies lässt sich mit den relativ kurzen Abständen zwischen den Chloratomen und den Kohlenstoffatomen der Dimethylaminogruppe (um N2; Abstand Cl1-C4: 3.28 Å, Cl2-C4: 3.39 Å, Cl3-C3: 3.25 Å, Cl2-C3: 3.72 Å) erklären, die (mit Ausnahme von Cl2-C3) alle innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Chlor und Kohlenstoff liegen, was zu einer deutlichen Verdrillung entlang der C1-N1-Einfachbindung führt, um dem daraus resultierenden sterischen Druck auszuweichen. Die Winkelsumme um N3 (359.4(6)°) und der Diederwinkel N4-N3-C1-N3 (179.9(4)°) zeigen deutlich den sp^2 -Charakter des Iminostickstoffatoms und die doppelte Bindungsordnung zwischen N3 und C1.

Die Abstände zwischen dem Tantalatom und den Chloratomen sowie die Länge der Imidobindung sind im Bereich der publizierten Daten. Der Wert der Tantal-Imin-Bindung ist kürzer als andere Ta-N_{sp²}-Abstände, was auf die erhöhte Elektronendichte am Imin-Stickstoff durch mesomere Effekte zurückzuführen ist.

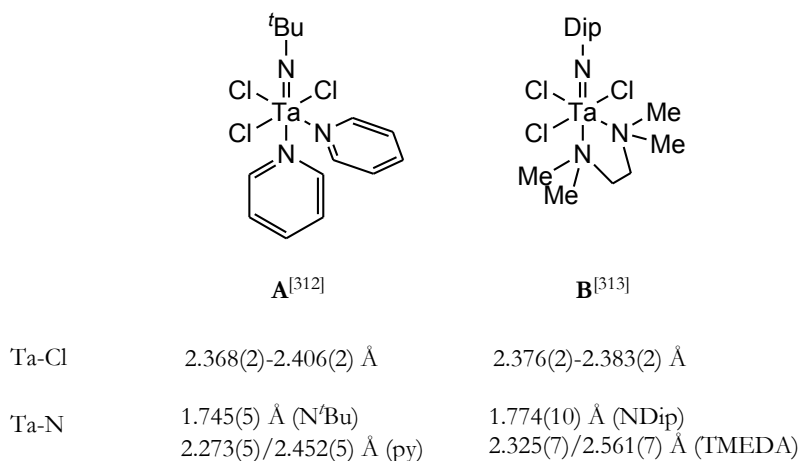


Abbildung 140: Tantal-*tert*-butylimido-Komplexe.^[312,313]

Im Festkörper bildet **73** eindimensionale Stränge aus. Diese werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, die über NH-Cl-Einheiten zweier symmetrieäquivalenter Moleküle vermittelt werden (siehe Abbildung 141).

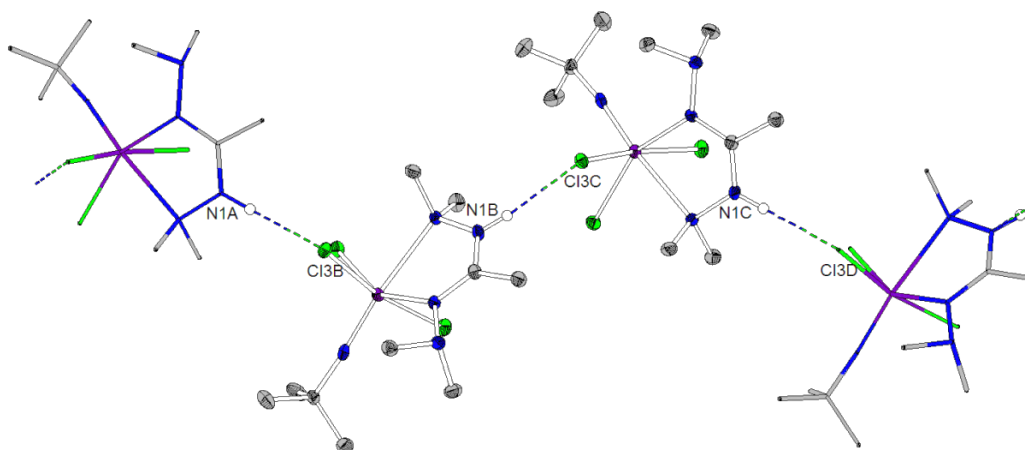
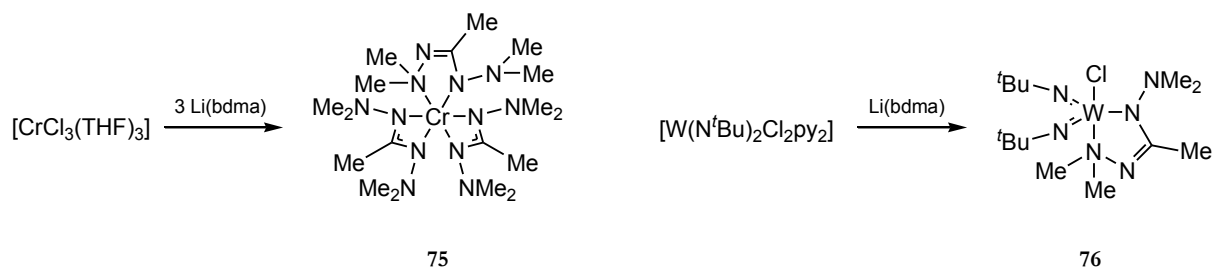


Abbildung 141: Anordnung der Verbindung **73** im Kristallverband. Der gekennzeichnete Abstand zwischen den Wasserstoffatomen der Amino-Funktionalität und den Chloratomen beträgt 2.46 Å.

6.3 Komplexe der Gruppe 6 mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Komplexe der sechsten Gruppe mit dem Liganden bdma synthetisiert. Aus der Umsetzung von Li(bdma) mit $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ sowie $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2\text{py}_2]$ konnten die Komplexe $[\text{Cr}(\text{bdma})_3]$ (**75**) und $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{bdma})\text{Cl}]$ (**76**) isoliert werden.



75 ist isostrukturell mit dem Vanadium-Komplex **68**. **75** wurde per HR-EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert, **76** wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert:

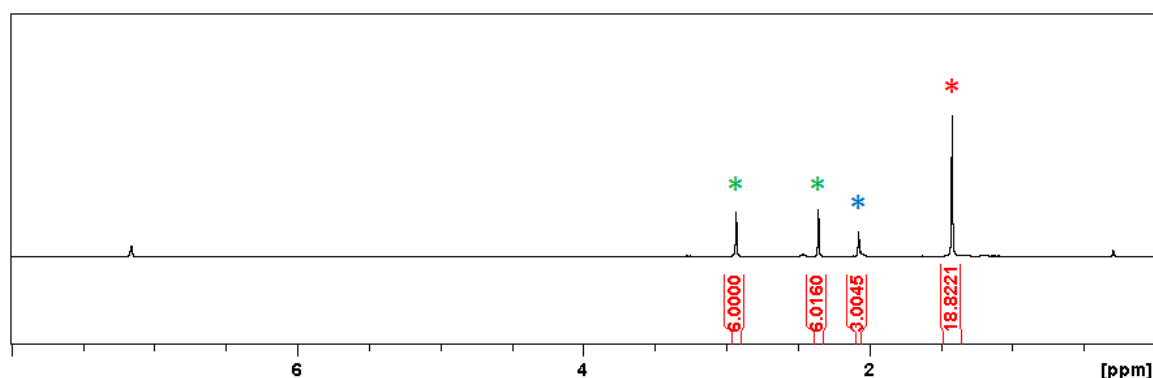


Abbildung 142: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{bdma})\text{Cl}]$ (**76**) (C_6D_6 , 300 MHz). Die drei Singulett zwischen 2 und 3 ppm können dem Liganden bdma zugeordnet werden, dabei entsprechen die mit * gekennzeichneten Signale den beiden verschiedenen Dimethylamino-Einheiten, während das Singulett mit * der zentralen Methylgruppe entspricht. Die beiden *tert*-Butylimido-Gruppen (N^tBu) sind an dem mit * gekennzeichneten Signal zu erkennen.

Wie anhand des ^1H -NMR-Spektrums von **76** zu erkennen ist, liegt **76** als pyridinfreier Komplex $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{bdma})\text{Cl}]$ vor,⁸³ in dem der Ligand bdma wahrscheinlich in der 1,4-Koordination gebunden ist. Dies wird daran deutlich, dass die beiden Dimethylamino-Einheiten magnetisch inäquivalent sind.

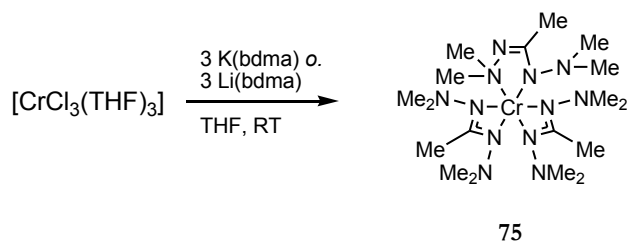
Umsetzungen von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Hbdma führten zur Isolierung der reinen Hexacarbonyle und teerartiger schwarzer Öle, deren Zusammensetzungen bisher ungeklärt sind. WCl_6 reagiert mit Hbdma in Anwesenheit von Triethylamin in Dichlormethan zu einem schwarzen Öl unbekannter Zusammensetzung.

⁸³ Die Protonen von freiem bzw. koordiniertem Pyridin sind typischerweise zwischen 7 und 9 ppm zu finden. Das in Abbildung 142 gezeigte Spektrum zeigt zwar nur der Ausschnitt zwischen 0 und 8 ppm, jedoch sind auch in den darüber hinausreichenden Bereichen keine Signale für Pyridin zu finden.

Im Folgenden wird die Verbindung **75** näher diskutiert.

6.3.1 Beschreibung der Verbindung [Cr(bdma)₃] (**75**)

Der Komplex [Cr(bdma)₃] (**75**) wurde aus der Umsetzung von [MCl₃(THF)₃] (M = Cr, V) mit drei Äquivalenten K(bdma) oder Li(bdma) in THF erhalten.



Schema 103: Darstellung von [Cr(bdma)₃] (**75**).

75 ist ein violetter, hexanlöslicher Feststoff. Der Komplex wurde mittels IR-spektroskopischer, HR-EI-MS-spektrometrischer, elementar- und kristallstrukturanalytischer Methoden charakterisiert.

Die NMR-Spektren von **75** zeigen keine Signale, was auf die paramagnetische Natur des Metallzentrums zurückzuführen ist. Die Bildung von **75** ist auch über die Salzeliminierung aus [CrCl₂(THF)₂] und zwei Äquivalenten Li(bdma) mittels HR-EI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie belegt worden. Wahrscheinlich disproportioniert der intermediär gebildete Komplex [Cr(bdma)₂] in einer für Cr^{II}-Komplexe bekannten Reaktion zum thermodynamisch stabileren Cr^{III}-Komplex und niedervalenten Chromspezies.^[319a-c]

75 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*12₁/*n*1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

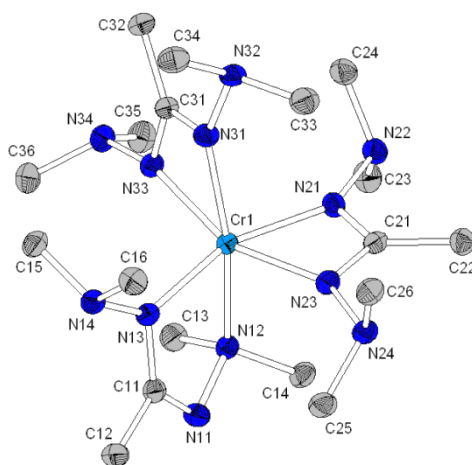


Abbildung 143: Molekülstruktur von [Cr(bdma)₃] (**75**). Ausgewählte Bindungslängen: Cr1-N12: 2.146(2) Å, Cr1-N13: 2.028(2) Å, Cr1-N21: 2.089(2) Å, Cr1-N23: 2.084(2) Å, Cr1-N31: 2.106(2) Å, Cr1-N33: 2.121(2) Å, C11-N11: 1.311(3) Å, C11-N13: 1.346(3) Å, C21-N21: 1.329(3) Å, C21-N23: 1.344(3) Å, C31-N31: 1.337(3) Å, C31-N33: 1.341(3) Å, N11-N12: 1.477(3) Å, N13-N14: 1.441(2) Å, N21-N22: 1.435(2) Å, N23-N24: 1.437(3) Å, N31-N32: 1.442(3) Å, N33-N34: 1.437(3) Å.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$) von einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Hexan erhalten. In **75** ist das Kation verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen und damit von jeweils drei Liganden umgeben. Zwei Ligandeneinheiten koordinieren in der für Amidinate üblichen Koordinationsweise über die beiden inneren Stickstoffatome, während der dritte Ligand in der 1,4-Koordination vorliegt. Vermutlich ist die amidinartige Koordination durch das kleine, harte Cr^{III} -Kation begünstigt, da die Koordination über ein amidisches Stickstoffatom mit zwei weiteren Substituenten einen geringeren Platzbedarf als die Bindung über ein aminisches Stickstoffatom mit drei weiteren Substituenten hat.

Die Chrom-Stickstoff-Bindungslängen liegen zwischen 2.03 \AA und 2.15 \AA . Die kürzeste sowie die längste Bindung wird bei dem Liganden gefunden, der in der 1,4-Koordination vorliegt. Die Amid-Bindung Cr1-N13 ist deutlich länger als in dem Cr(III) -Komplex $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{NCH}_2(\text{NC}_4\text{H}_3)\}_3]$ (Abbildung 144, **A**), wohingegen die Amin-Bindung Cr1-N12 deutlich kürzer ausfällt. Die längere Amid-Bindung lässt sich mit der Delokalisierung der negativen Ladung im Liganden bdma erklären, die bei **A** (Abbildung 144) nicht möglich ist, sodass die gesamte Elektronendichte in der Stickstoff-Chrom-Bindung lokalisiert ist. Die kürzere Amin-Bindung in **75** ist sterisch motiviert, da der sterische Druck in **75** aufgrund der benachbarten „schlankeren“ Amidin-Liganden nicht so groß ist.

Die amidinartig koordinierenden Liganden weisen längere Bindungen zum Chrom auf als bekannte Chrom-Amidinat-Komplexe (Abbildung 144, **B**): Dies kann auf sterische Gründe (schmäler η^2 -Pyrazol-Co-Ligand in **B**) zurückgeführt werden.

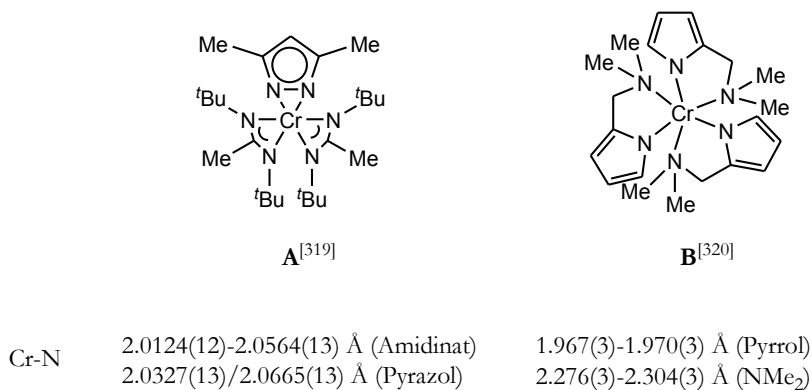
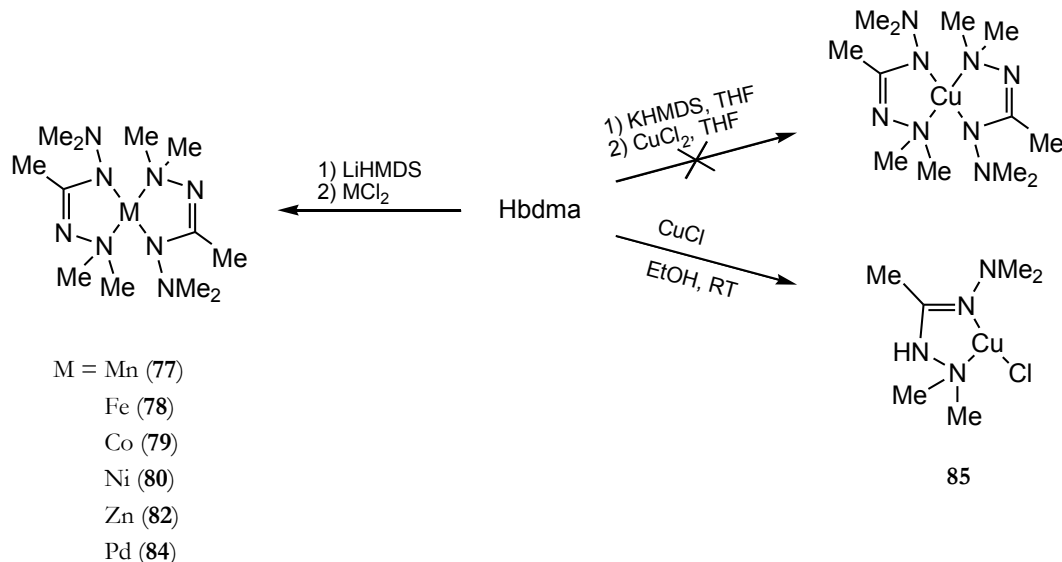


Abbildung 144: Verschiedene Chrom-Amid/Amin-Komplexe.^[319,320]

In der Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{bdma})_3]$ (**75**) können keine merklichen intermolekularen Wechselwirkungen ausgemacht werden.

6.4 Weitere Komplexe der 3d-Metall-Reihe mit dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinat (bdma)

Mit dem Liganden bdma konnten verschiedene binäre Komplexe der 3d-Metalle sowie ein Vertreter der 4d-Reihe synthetisiert werden.



Schema 104: Verschiedene Komplexe der 3d-Metalle mit dem Liganden bdma.

Die Komplexe $[\text{M}(\text{bdma})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe (78)}, \text{Co (79)}, \text{Ni (80)}, \text{Zn (82)}$) sind luftempfindliche Feststoffe, die sich unter vermindertem Druck bei ca. 80 °C sublimieren lassen. Dies spricht für einen molekularen Aufbau, der für die Komplexe **78-80** und **82** anhand von Kristallstrukturanalysen bestätigt werden konnte. Darüber hinaus wurden die genannten Komplexe durch NMR-Spektroskopie (außer für **79**) sowie HR-EI-Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert.

Aus der Reaktion von MnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) mit $\text{Li}(\text{bdma})$ oder $\text{K}(\text{bdma})$ konnte eine toluollösliche Verbindung isoliert werden, die anhand einer Verbrennungsanalyse und einer (negativen) Halogenidbestimmung die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{MnN}_8$ (entspricht $[\text{Mn}(\text{bdma})_2]$, **77**) aufweist. Bisher sind keine weiteren Hinweise auf die Existenz von **77** erhalten worden, da diese Verbindung keine brauchbaren massenspektrometrischen Signale zeigt.⁸⁴ Aufgrund der paramagnetischen Natur von **77** sind NMR-Spektren nicht aussagekräftig, und der Versuch, **77** bei vermindertem Druck bei Temperaturen bis zu 150 °C zu sublimieren, führte zur Zersetzung der Verbindung. Ein deutlicher Hinweis auf eine manganhaltige Verbindung ist jedoch der Befund, dass **77** sowohl als Reinsubstanz als auch in gelöster Form mit Luftsauerstoff sofort zu einer tiefvioletten Verbindung reagiert. Bisher ist es nicht gelungen, für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle zu erhalten: Alle Kristallisationsversuche führten zur Isolierung eines feinpulvrigen amorphen Feststoffes der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{MnN}_8$. Damit zeigt **77** Parallelen zu den Alkali- und Erdalkali-Verbindungen **45-48**. Dieser

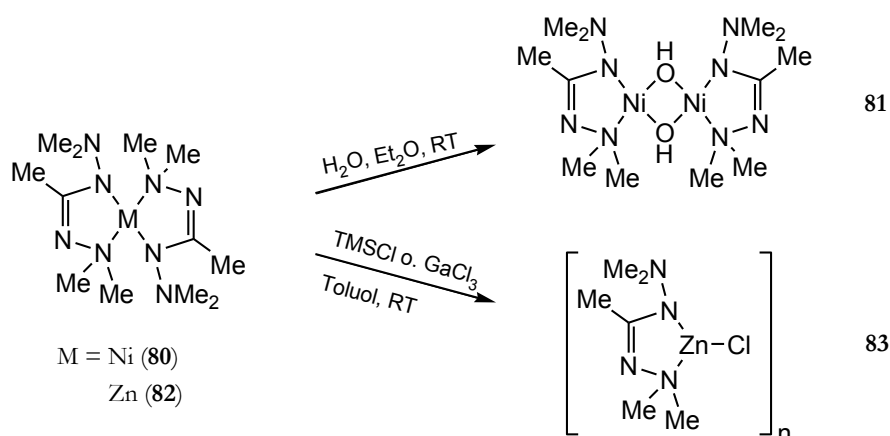
⁸⁴ ESI-Massenspektren zeigen aufgrund von Hydrolyse nur das Vorliegen des freien Liganden, in HR-EI-Massenspektren kann kein Moleküllenpeak gefunden werden, der der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{MnN}_8$ entspricht.

Vergleich sowie die geringe Flüchtigkeit deuten auf das Vorliegen eines Koordinationspolymers hin. Dies ist aufgrund des hohen ionischen Charakters der d^5 -h.s.-Mangan-Stickstoff-Bindung plausibel.

Der homoleptische Komplex $[\text{Cu}(\text{bdma})_2]$ ist aufgrund der Oxidation des bdma-Liganden durch das Cu^{2+} -Kation nicht zugänglich. Es konnte aber erfolgreich der Komplex $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (**85**) durch die Reaktion von CuCl mit Hbdma in Ethanol dargestellt und durch Elementaranalysen sowie eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Abgesehen von den 3d-Komplexen wurde ein Vertreter der 4d-Reihe, $[\text{Pd}(\text{bdma})_2]$ (**84**), synthetisiert und durch NMR-Spektroskopie und HR-EI-Massenspektrometrie charakterisiert.

Ausgehend von den homoleptischen Komplexen **80** und **82** konnten die beiden heteroleptischen Komplexe **81** $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})_2]$, durch Hydrolyse von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ und **83** $[\text{Zn}(\text{bdma})\text{Cl}]$, erhalten aus der Umsetzung von $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ mit TMSCl isoliert und durch Elementaranalyse und HR-EI-Massenspektrometrie (im Falle von **83**) bzw. NMR-Spektroskopie, HR-EI-Massenspektrometrie und eine Kristallstrukturanalyse (**81**) charakterisiert werden.



Schema 105: Heteroleptische 3d-Metall-Komplexe mit dem Liganden bdma.

Der heteroleptische Komplex **81** liegt im Festkörper als über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenes Polymer vor,⁸⁵ damit einhergehend ist eine geringe Löslichkeit in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln verbunden. Die Struktur des heteroleptischen Komplexes **83** konnte bisher nicht bestimmt werden, es ist jedoch anzunehmen, dass **83** *nicht* als über Chlorobrücken gebildetes Dimer (Abb. 145, **83a**), sondern als über Zink-Imin-Bindungen gebildete Polymere vorliegt (**83b**). Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass **83** nur eine geringe Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln aufweist und das in EI-Massenspektren nur Signale identifiziert werden können, die dem Monomer ($m/z = 242.0277$) zugeordnet werden können. Hinweise auf Dimere wurden nicht gefunden.

⁸⁵ Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-Protonen und den Imineinheiten der Liganden, belegt durch Kristallstrukturanalyse.

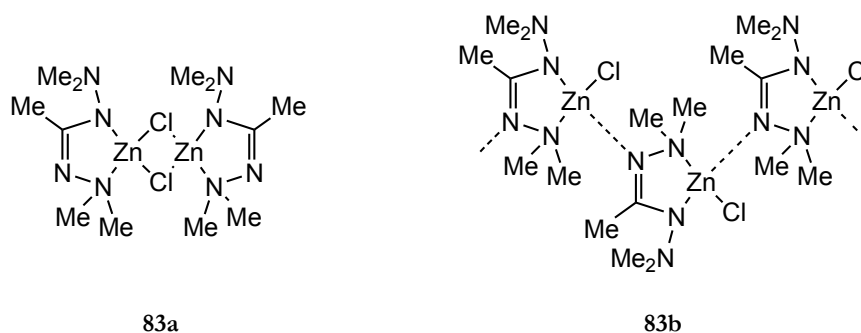
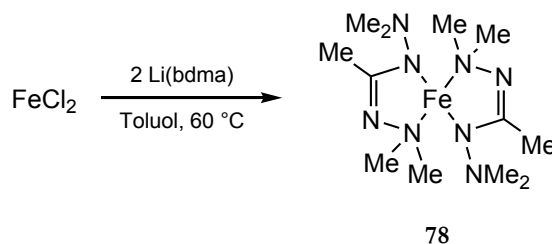


Abbildung 145: Mögliche Strukturen von **83** im Festkörper.

Im Folgenden werden die Komplexe **78-82** und **85** näher beschrieben.

6.4.1 Beschreibung der Verbindung [Fe(bdma)₂] (**78**)

[Fe(bdma)₂] wurde aus Umsetzungen von Eisen(II)-Salzen (FeCl₂, FeBr₂) mit anionischen Ligand-Synthons (Li(bdma), K(bdma)) in verschiedenen Lösungsmitteln (Et₂O, Toluol) als blassgelber, äußerst luftempfindlicher Feststoff gewonnen. Die Verbindung ist unzersetzt im Vakuum sublimierbar und färbt sich sowohl in Lösung als auch als Festkörper an Luft unmittelbar braun.



Schema 106: Darstellung von [Fe(bdma)₂] (**78**).

Die Verbindung wurde vollständig mittels der üblichen spektroskopischen (¹H-NMR- und IR-Spektroskopie), massenspektrometrischen (HR-EI-MS), elementar- und kristallstrukturanalytischen Methoden charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei deutliche Signalgruppen bei -40 und 68 ppm im Verhältnis von etwa 3 : 2 (siehe Abbildung 146).

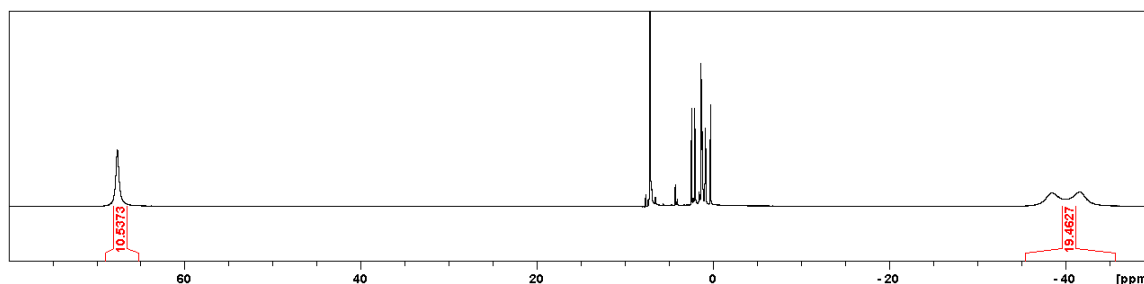


Abbildung 146: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung [Fe(bdma)₂] (**78**) (C₆D₆, 300 MHz, 300 K). Die Signale zwischen 0 und 10 ppm können dem Lösungsmittel C₆D₆, dem durch Hydrolyse im NMR-Probenbehälter gebildeten Neutralliganden und den für die Synthese verwendeten Lösungsmittel Hexan und THF zugeordnet werden.

Das Verhältnis deutet darauf hin, dass eine Dimethylaminogruppe und die zentrale Methylgruppe bei hohem Feld absorbiert, während die andere Dimethylamino-Gruppe Resonanz bei tiefem Feld zeigt. Alle Signale zwischen 0 und 10 ppm lassen sich dem NMR-Lösungsmittel (C_6D_6), dem freien Liganden und den beiden Lösungsmitteln Hexan und THF zuordnen. **78** ist der einzige paramagnetische Komplex mit dem bdma-Liganden, von dem aussagekräftige 1H -NMR-Spektren erhalten werden konnten.

Für die Einkristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-23^\circ C$ erhalten. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Aba2* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (siehe Abbildung 147).

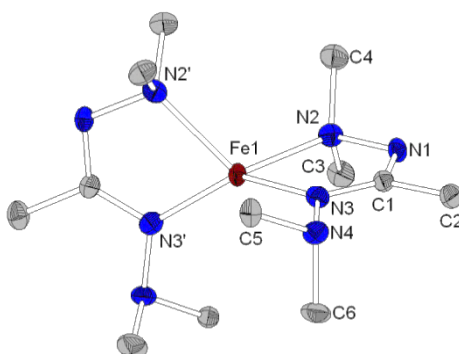


Abbildung 147: Molekülstruktur von $[Fe(bdma)_2]$ (**78**). Ausgewählte Bindungslängen: Fe1-N2: 2.192(4) Å, Fe1-N3: 1.979(4) Å, C1-N1: 1.331(8) Å, C1-N3: 1.332(6) Å, N1-N2: 1.472(8) Å, N3-N4: 1.433(7) Å.

Das Eisenatom Fe1 liegt auf einer zweizähligen Drehachse und ist von vier Stickstoffatomen umgeben ($N2-Fe1-N2'$: 112° , $N2-Fe1-N3$: 78° , $N2-Fe1-N3'$: 128° , $N3-Fe1-N3'$: 138°). Das Koordinationspolyeder kann am besten als ein entlang einer zweizähligen Drehachse gestauchtes Tetraeder (sog. Disphenoid) beschrieben werden. Die Abstände zwischen den amidischen Stickstoffatomen und dem Eisenatom (Fe1-N3: 1.98 Å) bzw. zwischen den aminischen Stickstoffatomen und dem Eisenatom (Fe1-N2: 2.19 Å) liegen im Bereich der üblichen Fe^{2+} -N-Bindungslängen (siehe Abbildung 148). Die Ebenen der beiden Ligandeneinheiten stehen nahezu senkrecht zueinander (Diederwinkel $N2-Fe1-N3$ zu $N2'-Fe1-N3'$: 84°).

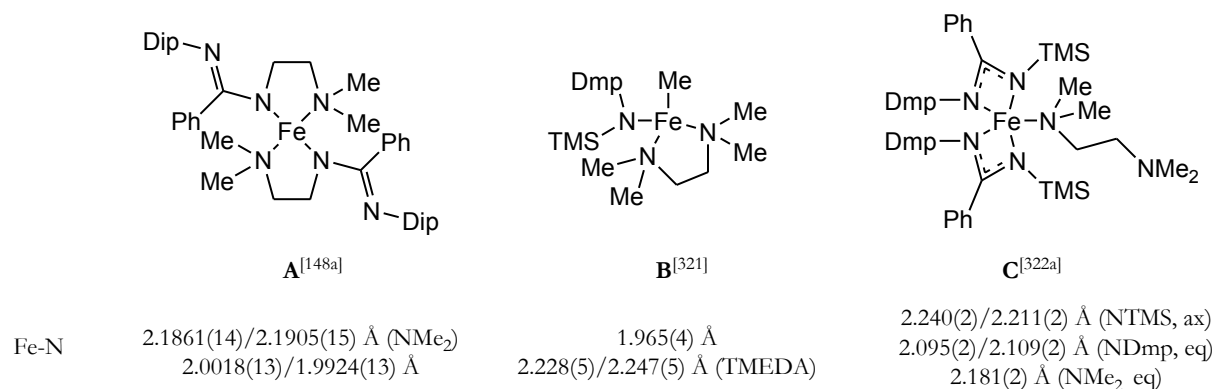
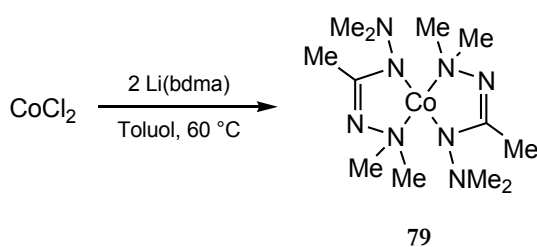


Abbildung 148: Verschiedene Eisen(II)-Amido-Komplexe.^[148a,321,322a] Dmp: 2,6-Dimethylphenyl, Dip: 2,6-Di-*iso*-propylphenyl.

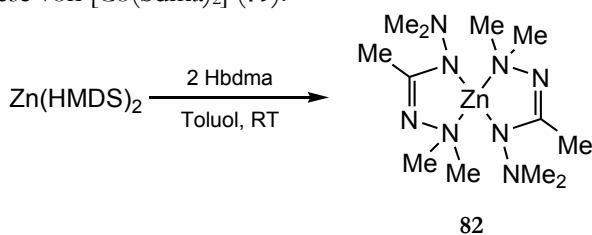
In diesem Komplex kann eine ähnliche Verzerrung des Koordinationspolyeders beobachtet werden wie in den Komplexen $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ und $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$, wenn auch die Ausbildung der trigonalen Pyramide wesentlich schwächer ausfällt (Winkelsumme um Fe1 unter Vernachlässigung von $\text{N}2'$: 343.2° ; Abstand zwischen Fe1 und der Ebene $\text{N}2\text{-N}3\text{-N}3'$: 0.45 \AA ; Winkel zwischen der Linie $\text{Fe}1\text{-N}2'$ und der Ebene $\text{Fe}1\text{-N}2\text{-N}3$: 48.5°). Die trigonale Pyramide⁸⁶ ist energetisch gesehen geringfügig günstiger als die tetraedrische Konformation,^[322b] und führt für ein d^6 h.s.-System wie es im Eisen-Komplex (**78**) vorliegt zu einer relativen Energie von -2.87 Dq (im Vergleich zu -2.67 Dq für die tetraedrische Koordination).

6.4.2 Beschreibungen der Verbindungen $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**79**) und $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (**82**)

Die Verbindungen **79** und **82** wurden aus den Umsetzungen von cobalt(II)haltigen Verbindungen (CoCl_2 , $[\text{CoCl}_2(\text{THF})_2]$) mit anionischen Ligandsynthons (Libdma, Kbdma) in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Et_2O , Toluol) erhalten bzw. aus den Reaktionen von Metallamiden ($\text{Zn}(\text{HMDS})_2$) mit neutralem Hbdma in Toluol. Es sind in Hexan gut und in Toluol sehr gut lösliche farblose ($[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$) bzw. violette ($[\text{Co}(\text{bdma})_2]$) Feststoffe, die unzersetzt im Vakuum sublimierbar sind.



Schema 107: Synthese von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**79**).

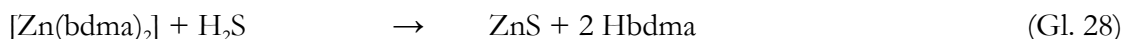
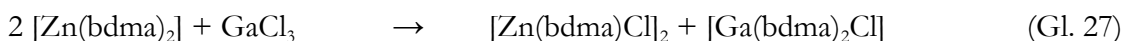
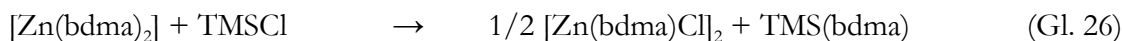
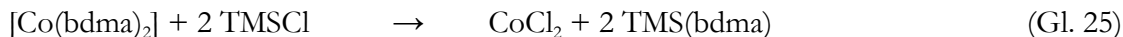


Schema 108: Synthese von $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (**82**).

Beide Verbindungen wurden anhand der üblichen spektroskopischen ($[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$: ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie; $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$: IR-Spektroskopie), elementaranalytischen, massenspektroskopischen (HR-EI-MS) und kristallstrukturanalytischen Methoden charakterisiert und stellen hydrolyseempfindliche Feststoffe (Bildung von Hydroxiden und Oxiden sowie dem freien Liganden Hbdma) dar.

⁸⁶ Merke: Trigonale Pyramide, nicht trigonale Bipyramide

Die Bindungen der Komplexe **79** und **82** weisen einen hohen ionischen Bindungsanteil auf, was sich unter anderem darin äußert, dass sie bereitwillig Ligandeneinheiten auf andere (Halb)Metalle übertragen bzw. leicht mit protischen Reagentien unter Freisetzung des Neutralliganden reagieren:



Die gemischte Spezies $[\text{Zn}(\text{bdma})\text{Cl}]$ (**83**) wurde per Elementaranalyse und HR-EI-Massenspektrometrie nachgewiesen und ist der einzige bisher dargestellte heteroleptische Zinkkomplex, der einen bdma-Liganden trägt:

In verschiedenen Versuchsreihen zeigte sich, dass weitere heteroleptischen Komplexe ($[\text{Zn}(\text{bdma})(\text{acac})]$, $[\text{Zn}(\text{bdma})(\text{OAc})]$ und $[\text{Zn}(\text{bdma})(\text{OTs})]_2$) *nicht* durch Kommutierungsreaktionen aus $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ und ZnX_2 ($\text{X} = \text{acac}^-$, OAc^- , OTs^-) zugänglich sind. Reaktionen von $\text{Li}(\text{bdma})$ mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ bzw. $\text{Zn}(\text{OTs})_2$ im Verhältnis 1:1 liefern die homoleptischen Komplexe $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ bzw. $\text{Zn}(\text{OTs})_2$, während aus Umsetzungen von einem Äquivalent Hbdma mit $\text{Zn}(\text{HMDS})_2$ ebenfalls nur homoleptische Verbindungen ($\text{Zn}(\text{HMDS})_2$ und $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$) gewonnen werden konnten.

Im Komplex $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (**82**) ist eine temperaturabhängige Ligandendynamik zu beobachten, was anhand von bei verschiedenen Temperaturen gemessenen ^1H -NMR-Spektren gezeigt werden kann:

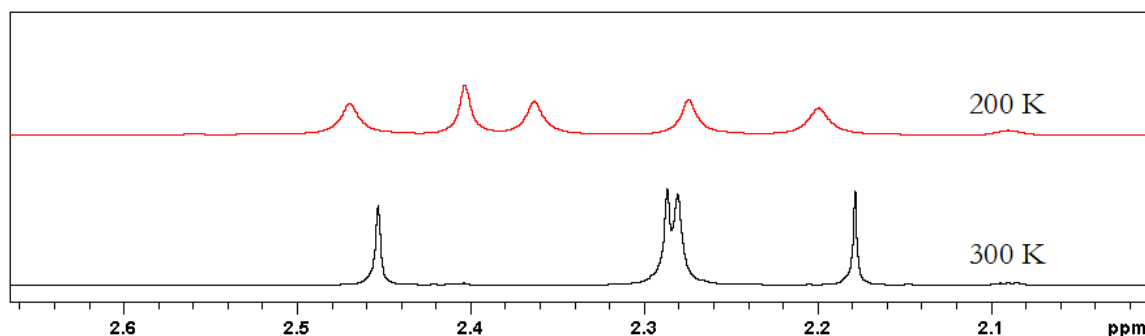


Abbildung 149: ^1H -NMR-Spektren von **82** bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz). Verschiebungen bei 200 K mit zugehöriger Intensität: 2.47 (6 H), 2.40 ppm (6 H), 2.36 ppm (6 H), 2.27 ppm (6 H), 2.20 ppm (6 H). Verschiebungen bei 300 K mit zugehöriger Intensität: 2.45 ppm (6 H), 2.29 und 2.28 ppm (zusammen 18 H), 2.18 ppm (6 H).

Bei Raumtemperatur sind vier Signale zu beobachten. Allerdings liegen zwei Signale sehr dicht beieinander, sodass eine Integration der einzelnen Signale aufgrund der fehlenden Grundlinientrennung nur bedingt möglich ist (2.28 und 2.29 ppm). Das Verhältnis der Intensitäten der beiden übereinanderliegenden Signale zu den verbleibenden Signalen bei 2.18 ppm und 2.45 ppm beträgt jeweils drei zu eins. Das bedeutet, dass den beiden Signalen bei 2.28

ppm drei Methylgruppen des Liganden bdma entsprechen. Durch Abkühlen der Probe auf unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann eine Dekoaleszenz beobachtet werden: Die beiden Signale bei 2.28 ppm spalten in drei Signale gleicher Intensität auf. Bei $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (200 K) sind im ^1H -NMR-Spektrum schließlich fünf nahezu grundliniengetrennte Singulets gleicher Intensität zu sehen. Der Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**58**), Zr (**62**), Hf (**65**)) deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen die Rotation um die exozyklische N-N-Einfachbindung eingefroren wird. Die Methylgruppen der zugehörigen Dimethylaminoeinheiten haben damit unterschiedliche magnetische Umgebungen und zeigen wie die Komplexe **58**, **62** und **65** jeweils zwei unterschiedliche Signale.

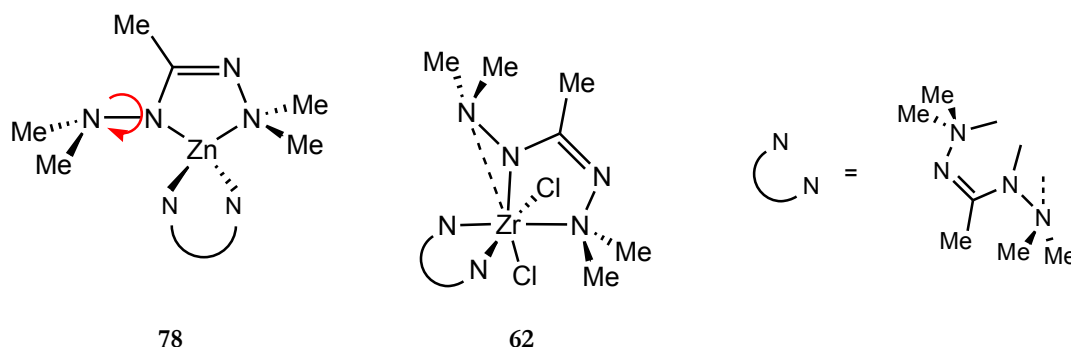


Abbildung 150: Analogie zwischen den Komplexen $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**62**) und $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (**78**).

Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf -23°C erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmn2_1$ lösungsmittelfrei mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

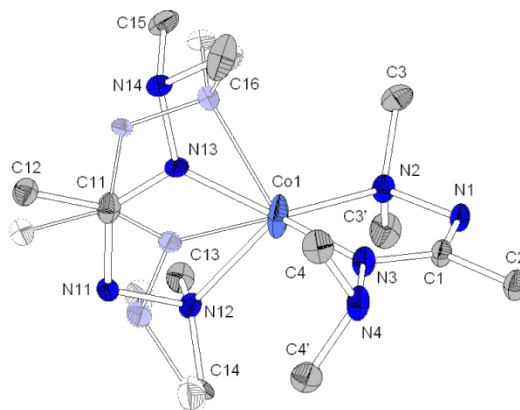


Abbildung 151: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (**79**). Einer der beiden Liganden kreuzt eine kristallographische Spiegelebene, daher sind zwei spiegelbildliche Orientierungen dieses Liganden zu jeweils 50 % besetzt. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Co1-N1-N2-N3. Ausgewählte Bindungslängen: Co1-N2: 2.091(4) Å, Co1-N3: 1.937(4) Å, Co1-N12: 2.288(7) Å, Co1-N13: 1.829(6) Å, C1-N1: 1.318(6) Å, C1-N3: 1.336(6) Å, C11-N11: 1.471(7) Å, C11-N13: 1.268(7) Å, N1-N2: 1.485(5) Å, N3-N4: 1.447(5) Å, N11-N12: 1.479(8) Å, N13-N14: 1.446(9) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: N2-Co1-N3: $80.7(2)^{\circ}$, N2-Co1-N13: $134.2(2)^{\circ}$, N3-Co1-N13: $135.9(2)^{\circ}$.

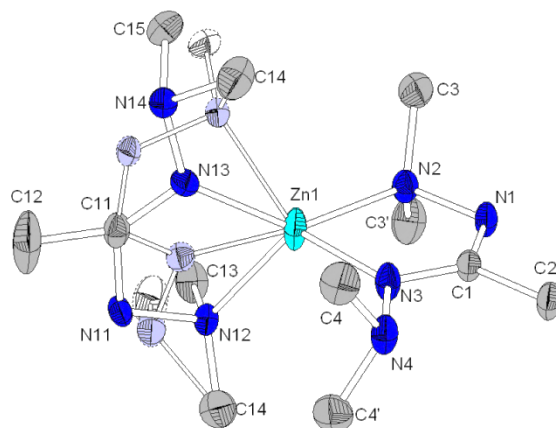


Abbildung 152: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (**82**). Einer der beiden Liganden kreuzt eine kristallographische Spiegelebene, daher sind zwei spiegelbildliche Orientierungen dieses Liganden zu jeweils 50 % besetzt. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Zn1-N1-N2-N3. Ausgewählte Bindungslängen: Zn1-N2: 2.107(3) Å, Zn1-N3: 1.955(3) Å, Zn1-N12: 2.299(5) Å, Zn1-N13: 1.858(5) Å, C1-N1: 1.317(5) Å, C1-N3: 1.335(5) Å, C11-N11: 1.470(6) Å, C11-N13: 1.263(5) Å, N1-N2: 1.481(4) Å, N3-N4: 1.446(4) Å, N11-N12: 1.480(6) Å, N13-N14: 1.438(7) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: N2-Zn1-N3: 81.4(1)°, N2-Zn1-N13: 133.6(1)°, N3-Zn1-N13: 136.0(1)°.

Ein Vergleich der Komplexe **79** und **82** zeigt, dass sich die entsprechenden Bindungslängen in den beiden Verbindungen nicht signifikant unterscheiden.

	$[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (79)	$[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (82)
M-NMe ₂	2.091(4)/2.288(7) Å	2.107(3)/2.299(5) Å
M-NMe ₂	1.937(4)/1.829(6) Å	1.955(3)/1.858(5) Å

Tabelle 18: Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **79** und **82**.

In beiden Verbindungen sind die Kationen verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen koordiniert. Durch einen der beiden Liganden führt eine Spiegelebene (M-N2-N1-C1-N3-N4), wodurch es zu einer Orientierungsfehlordnung des anderen Liganden mit einer jeweiligen Besetzung von 50 % der verschiedenen Positionen in der Kristallstruktur kommt (siehe Abbildung 151 und 152).

Die Abstände der Amid- bzw. Amin-Stickstoffatome und der Kationen sind unterschiedlich, je nachdem, welcher Ligand betrachtet wird: Der kürzeste Abstand liegt zwischen dem Amid-Stickstoffatom des fehlgeordneten Liganden und dem Zentralmetall (M-N13), gefolgt vom Abstand zwischen dem Amid-Stickstoffatom des anderen Liganden und dem Kation (M-N3). Die Bindungslänge M-NMe₂ ist dagegen für den fehlgeordneten Liganden länger als das „wohlgeordnete“ Pendant. Diese asymmetrische Koordination führt zu einer Verzerrung des Tetraeders hin zu einer trigonalen Pyramide, indem das Kation deutlich zu der durch N2-N3-N13 gebildeten Ebene hinrückt (siehe Abbildung 153, Beispiel $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$) (Abstand zwischen Kation und der Ebene N2-N3-N13: Co: 0.31 Å, Zn: 0.32 Å).

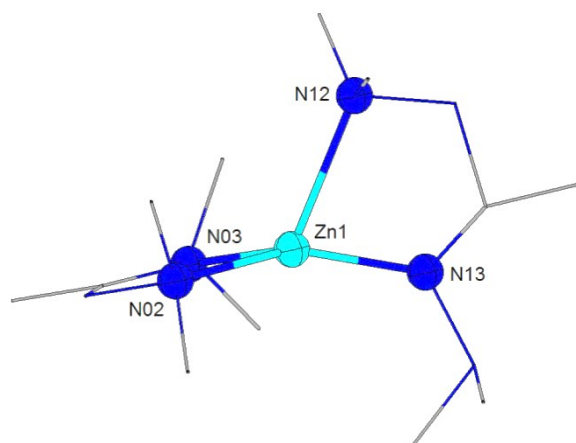


Abbildung 153: Darstellung der trigonalen Pyramide am Beispiel des Zink-Komplexes **82**. Der längste Zink-Stickstoff-Abstand (Zn1-N12) ist 1.24 mal so lang wie die kürzeste (Zn1-N13).

Die Bindungslängen der Komplexe **79** und **82** liegen in den literaturbekannten Bereichen (siehe Abbildung 154 und 155).

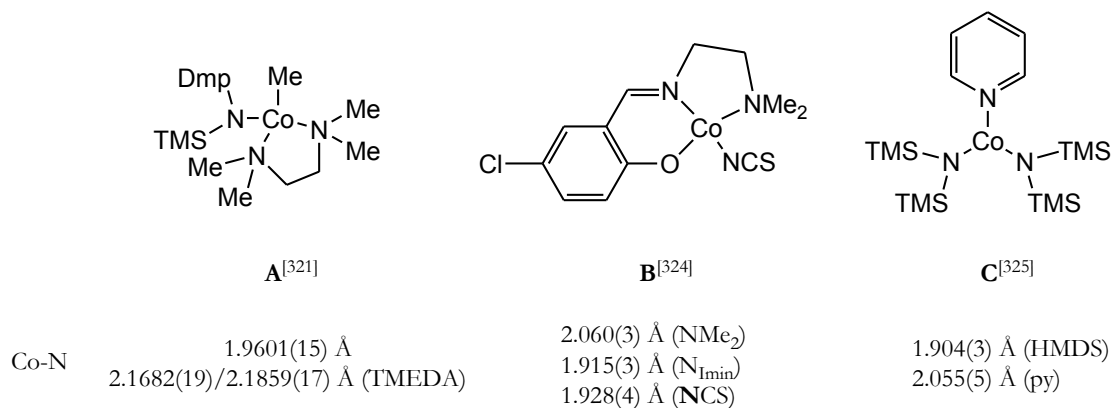


Abbildung 154: Verschiedene Cobalt(II)-Amid/Amin-Komplexe.^[321,324,325]

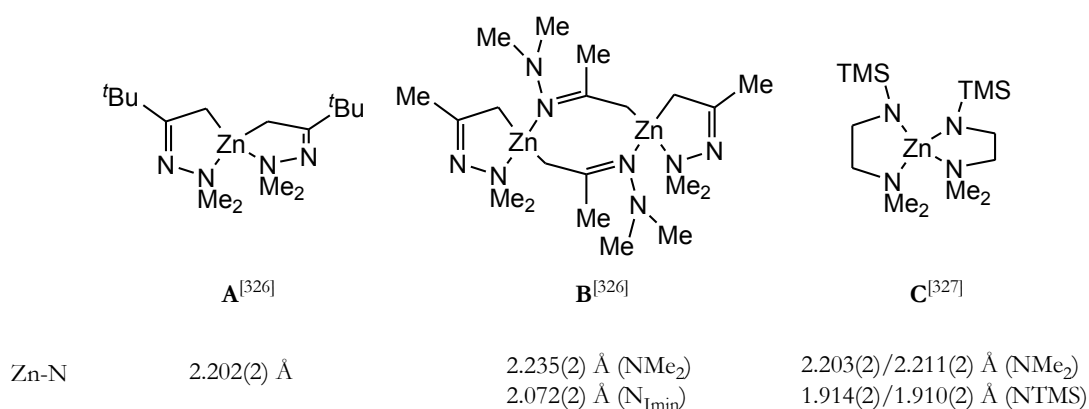


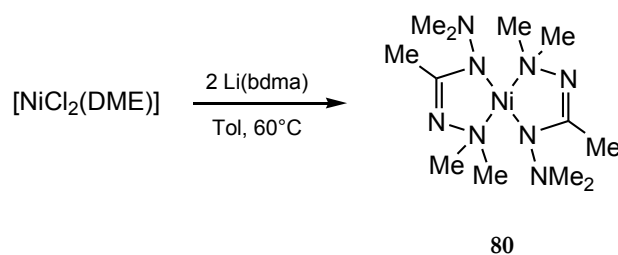
Abbildung 155: Verschiedene Zink-Amid/Amin-Komplexe.^[326,327]

Die Verzerrung der Konformation der Komplexe zur trigonalen Pyramide hin wird deutlich anhand der Winkelsummen um das Kation M und die Stickstoffatome N2, N3 und N13 (Co: 350.8(3)°, Zn: 351.0(2)°), die erheblich von den Werten von 328.2° für drei Substituenten im idealen Tetraeder abweichen. Es kann hier eine Analogie gezogen werden zu dem

Kupferkomplex $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (**85**), welcher bei Vernachlässigung des schwächsten Liganden (NMe_2 , N2, **6.4.5**) als linear koordiniert betrachtet werden kann, während Cobalt und Zink in den Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2]$ unter Vernachlässigung des schwächsten Liganden (N12) als trigonal planar koordiniert angesehen werden können. Somit können diese Komplexe in Anlehnung an die Nomenklatur von BIENEMANN *et al.*^[323] als [3+1]-fach koordiniert bezeichnet werden. Während aber die Koordination im Kupfer-Komplex **85** elektronisch bedingt ist (p_π - p_π -Rückbindung vom Kupfer in das LUMO des Imin-Gerüst des Liganden Hbdma, siehe **6.4.5**), sind die Ligandanordnungen im Komplex **82** auf sterische Gründe zurückzuführen. Es gibt keine plausible Erklärung dafür, dass der Zink-Komplex **82** mit einem d^{10} -konfigurierten Kation einen bestimmten Koordinationsmodus bevorzugt. Bei dem Cobalt-Komplex **79** kann eine Verzerrung damit erklärt werden, dass die Anordnung der Liganden gemäß einer trigonalen Pyramide energetisch günstiger sein sollte als die tetraedrische Konfiguration.^[322b] Ähnlich wie im Falle des Eisen-Komplexes **78** liegt die relative Energie des d^7 h. s. Co(II)-Ions im trigonal pyramidalen Fall um ca 0.3 Dq niedriger als im Falle der tetraedrischen Koordination (-5.73 Dq vs. -5.34 Dq).

6.4.3 Beschreibung der Verbindung $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**)

$[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ wurde aus Nickel(II)salzen mit anionischen Ligandsynthons ($\text{Li}(\text{bdma})$, $\text{K}(\text{bdma})$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Et_2O , Toluol, THF) dargestellt.



Schema 109: Darstellung von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**).

Die Verbindung wurde als luftempfindlicher, im Vakuum unzersetzt sublimierbarer grüner Feststoff erhalten und vollständig (^1H -, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie, HR-EI-Massenspektrometrie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse) charakterisiert. Die Farbe der Verbindung in Lösung unterscheidet sich vom Festkörper (in Lösung: rot; Feststoff: grün), was für einen Koordinationswechsel gepaart mit einem Wechsel von h.s. d^8 (Lösung) zu l.s. d^8 (Festkörper) am Nickelatom spricht. Hinweise darauf können aus temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren entnommen werden:

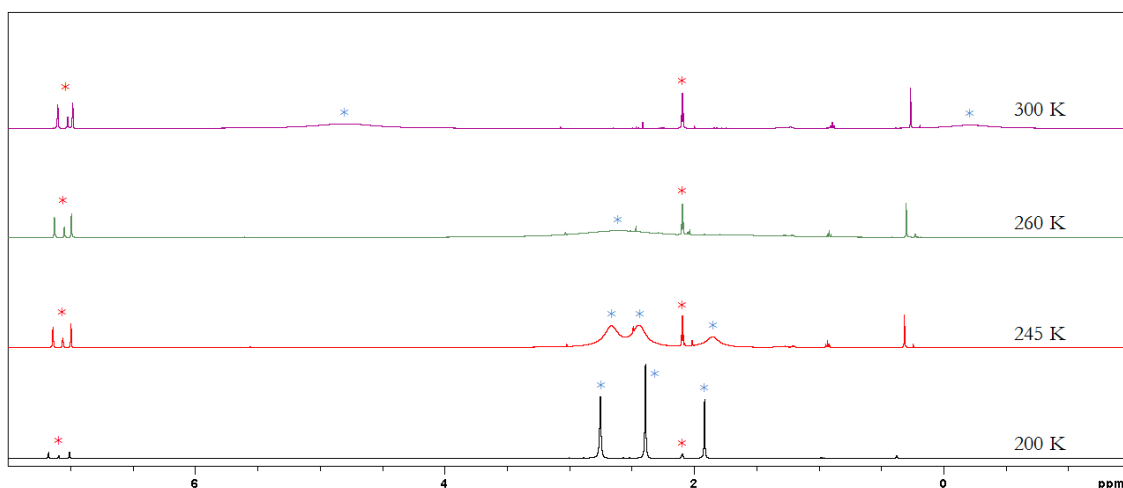


Abbildung 156: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**) bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz). *: Signale des Komplexes, *: Signale des Lösungsmittels, des Weiteren sind Verunreinigungen zu erkennen (Schliff fett bei 0.29 ppm, Diethylether bei 1.00 ppm). Durch die Verbreiterung der Signale bei höheren Temperaturen sind die einzelnen Spektren unterschiedlich skaliert, erkennbar an den Lösungsmittelsignalen.

Bei Raumtemperatur sind die Signale der Methylgruppen stark verbreitert und decken einen Bereich von mehreren ppm ab. Durch Abkühlen der Probe auf unter $-23\text{ }^\circ\text{C}$ (250 K) dekoaleszieren die Signale, und unter $-43\text{ }^\circ\text{C}$ (230 K) wird das erwartete Spektrum mit drei sauberen Singulets mit den Intensitätsverhältnissen 2:2:1 erhalten. Das deutet darauf hin, dass die Verbindung in Lösung bei Raumtemperatur in einer paramagnetischen, tetraedrischen (h.s. d^8) Form vorliegt und durch Abkühlen in die im Festkörper beobachtete diamagnetische, tetragonal planare Form (l.s. d^8) übergeht. Ein ähnliches Verhalten zeigen Dihalogenido-Komplexe des Nickels mit Phosphanliganden.^[30] Dabei ist das Gleichgewicht sowohl abhängig von den Substituenten am Phosphorliganden als auch von den Halogenido-Liganden am Nickelatom.

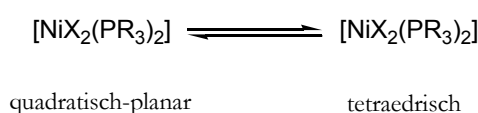


Abbildung 157: Gleichgewicht zwischen planaren und tetraedrischen Nickeldihalogenido-Komplexen.^[30]

$[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ ist hydrolyseempfindlich. Es konnte gezeigt werden, dass durch Wassereinwirkung ein hydroxoverbrückter zweikerniger Komplex (**81**) erhalten wird.

Eine gezielte Synthese des Komplexes **81** wurde bisher nicht durchgeführt. Um das Reaktionsverhalten von **80** weiter zu untersuchen, wurde $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ mit verschiedenen Alkoholen ROH umgesetzt, um Verbindungen der Art $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OR})]_2$ zu erhalten. Diese Reaktionen führten jedoch nicht zu den gewünschten Komplexen: Aus den Reaktionslösungen wurden nicht trennbare Produktgemische unbekannter Zusammensetzung isoliert, wobei jedoch zumindest NMR-spektroskopisch die Anwesenheit des neutralen Liganden Hbdma festgestellt werden konnte. Beim Versetzen einer etherischen $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ -Lösung mit äquimolaren Mengen Alkohol (EtOH, MeOH und $i\text{PrOH}$) wurden weinrote Lösungen erhalten. Im Gegensatz dazu ist

der Zweikerner **81** nahezu unlöslich in Diethylether. Möglicherweise fällt $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ unmittelbar nach seiner Bildung aus der Lösung aus, sodass dieser Komplex keine weiteren Nebenreaktionen eingehen kann, während die vermuteten Alkoxokomplexe $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OR})]_2$ weiterhin in Lösung verbleiben und möglicherweise Zersetzungsreaktionen unterliegen können.

Mit TMSCl reagiert $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ nicht analog zu $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ zum heteroleptischen Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-Cl})]_2$ sondern zu NiCl_2 .

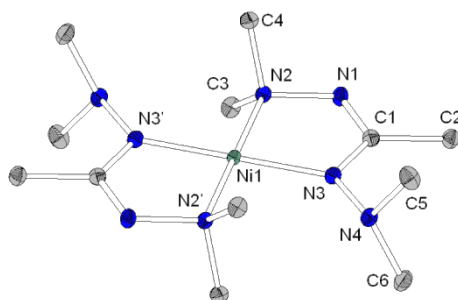


Abbildung 158: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**). Ausgewählte Bindungslängen: Ni1-N2: 1.958(1) Å, Ni1-N3: 1.903(1) Å, C1-N1: 1.302(2) Å, C1-N3: 1.358(2) Å, N1-N2: 1.474(2) Å, N3-N4: 1.423(2) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: C5-N4-C6: 115.5(2)°, C5-N4-N3: 115.3(2)°, C6-N4-N3: 116.0(2)°.

Für eine Kristallstruktur geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Hexan-Lösung bei -23 °C erhalten. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C12/c1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Nickelatom nimmt eine spezielle Atomlage ein (C_2 -Achse senkrecht zur N2-N3-N2'-N3'-Ebene) und ist tetragonal planar von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Abstände Ni1-N2 und Ni1-N3 liegen bei 1.96 Å und 1.90 Å, was im Bereich der üblichen Ni-N-Bindungslängen liegt (siehe Abbildung 159).

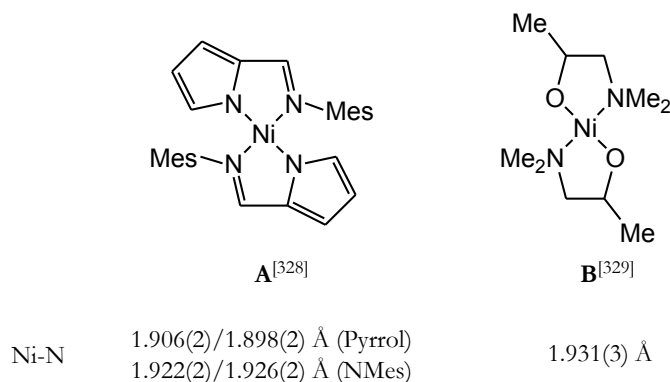


Abbildung 159: Verschiedene Nickel-Amid/Amin-Komplexe.^[328,329]

Ungewöhnlich ist sowohl die planare Ligandanordnung als auch die *Trans*-Anordnung der amidischen Stickstoffatome (N3/N3').

Die planare Anordnung wird in der 3d-Reihe bevorzugt bei π -aciden Liganden gefunden, da diese zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung führen als reine σ/π -Donorliganden. Bdma⁻ weist als Ligand mit einem amidischen (σ - und π -Donor) und einem neutralen (σ -Donor) aminischen Stickstoffatom (im Gegensatz zu Hbdma) keine nennenswerte π -Akzeptor-

komponente auf. Des Weiteren nehmen gerade in tetragonal planaren Komplexen die vier Liganden eine bevorzugte Konformation ein. So werden sich zwei Liganden, die beide *entweder* gute σ -Donoren *oder* π -Akzeptoren *oder* π -Donoren sind, bevorzugt nicht in *trans*-, sondern in *cis*-Stellung zueinander anordnen, da sie für die Bindung zum Kation hin um das gleiche Metallorbital konkurrieren müssen.^[30]

Die planare Anordnung lässt sich mit Packungseffekten erklären: Lösungen von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ zeigen Paramagnetismus, was mit einer in Lösung vorliegenden tetraedrischen Koordination des Ni^{2+} -Kations gedeutet werden kann. Im Festkörper dagegen wird die für d^8 ohnehin günstige tetragonal planare Koordination eingenommen, da sich in diesem Falle die Moleküle besser stapeln können.

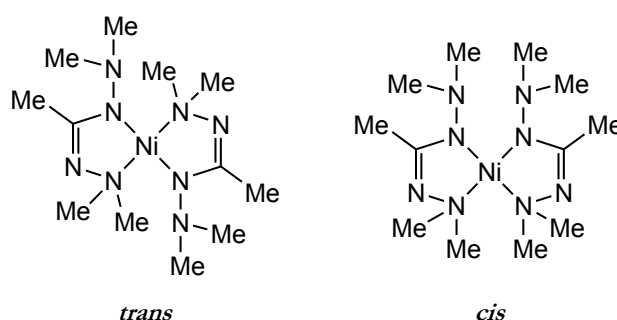


Abbildung 160: *Cis-/trans*-Isomere des planaren Nickelkomplex **80**.

Die Liganden ordnen sich aus sterischen Gründen in *trans*-Stellung zueinander an. Bei einer *cis*-Anordnung (wie in Abbildung 160 gezeigt) würden sich die Methylgruppen der koordinierten Dimethylamino-Einheit auf etwa 3.00 Å annähern (Abstand N2-N3: 2.92 Å), was deutlich unterhalb des doppelten VAN DER WAALS-Radius der Methylgruppen ($r_w = 2.0$ Å) liegt.^[330] Diese sterische Beanspruchung führt dazu, dass die exozyklische Dimethylaminoeinheit (N4-C5/C6) von der koordinierten Dimethylaminogruppe (N2-C3/C4) weg zur Methylgruppe des Liganden hin (C2) orientiert ist⁸⁷. Auch diese Anordnung ist mit repulsiven Wechselwirkungen verbunden, was deutlich wird anhand der Winkelsumme um N4. Diese beträgt 346.8(3)° und weicht damit erheblich von dem idealen Tetraederwinkel ab (328.5° für drei Substituenten). Die Bindungen zwischen Ni^{2+} und den Stickstoffatomen der Liganden sind um ca. 0.06 Å länger als die analogen Bindungen in dem sterisch weniger belasteten Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ (**81**) (siehe unten), was ebenfalls auf die sterische Situation des Komplexes zurückzuführen ist.

Im Festkörper bildet **80** Stapel aus leicht versetzt übereinander liegenden Molekülen aus (siehe Abbildung 161):

⁸⁷ Diese Orientierung der exozyklischen Dimethylaminogruppe zur Methylgruppe des Liganden wird ansonsten nur in den Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $[\text{M}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{L}]$ ($M = \text{Ti}, \text{L} = \text{py}; M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{L} = \text{Cl}$) und $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}]$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) gefunden, bei denen dies einerseits durch die η^2 -Koordination des Liganden (d^0 -Kationen) oder auch wieder auf sterische Gründe (Al und Ga) zurückzuführen ist.

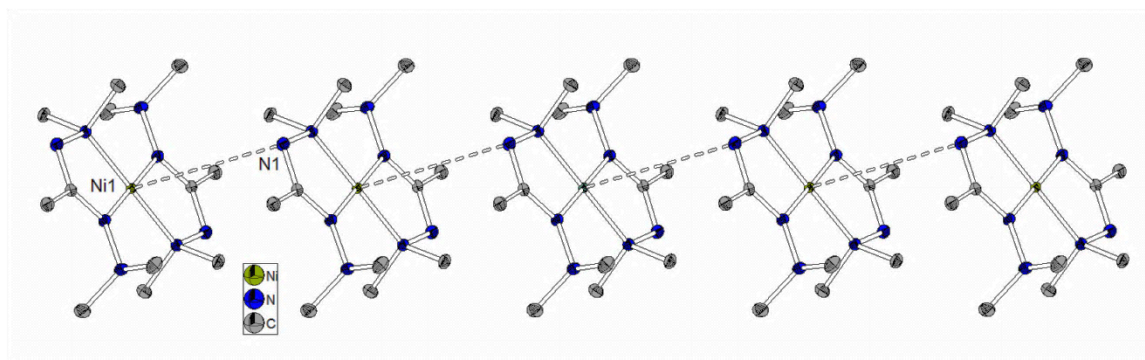


Abbildung 161: Packung der Moleküle von **80** im Festkörper.

Dabei liegt das Stickstoffatom der Imin-Einheit des Liganden eines Moleküls nahezu genau „über“ dem Nickelatom eines benachbarten Moleküls: Der Winkel zwischen der Normalen der Ebene, die von den Ligandoratomen eines Moleküls $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ aufgespannt wird und der Verbindungsachse Ni1-N1 beträgt $9.8(1)^\circ$. Der Abstand zwischen Ni1 und N1 liegt bei $5.003(1) \text{ \AA}$ und ist damit deutlich über der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Stickstoff und Nickel. Somit kann in diesem Fall nicht von einer starken Wechselwirkung ausgegangen werden.

6.4.4 Beschreibung der Verbindung $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ (**81**)

$[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ (**81**) wurde durch Eindampfen einer etherischen Lösung von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ an Luft erhalten. Die Verbindung ist ein roter Feststoff, der in unpolaren Lösungsmitteln schwer- bis gar nicht löslich ist. Im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**) weist $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ keine Tendenz zur tetraedrischen Koordination in Lösung auf,⁸⁸ da sich in diesem Falle die dikationischen Nickelatome zu nahe kommen würden (siehe unten).

$[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie, HR-EI-Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz , 300 K) können die Methylgruppen des Liganden, nicht jedoch die Protonen der OH-Funktionalitäten erkannt werden. Das lässt sich mit schnellen intermolekularen Austauschprozessen der Protonen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxoliganden und den Imin-Stickstoffatomen der Liganden erklären. Diese Wechselwirkung wird auch in der Kristallstruktur deutlich (siehe Abbildung 162). Das Massenspektrum der Verbindung zeigt, dass die Hydroxo-Brücken so stark sind, dass auch unter EI-Bedingungen das Dimer erhalten bleibt.⁸⁹

$[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ kristallisiert monoklin mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in der Raumgruppe $P12_1/c1$. Die Verbindung liegt im Festkörper als über Hydroxo-Einheiten verbrücktes Dimer zweier nahezu ideal⁹⁰ tetragonal planar koordinierter Nickelatome vor mit einer idealisierten Spiegelebene durch die beiden OH-Liganden.

⁸⁸ Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ in C_6D_6 zeigt bei Raumtemperatur drei separierte Singulets (1.89 ppm , 6 H ; 2.17 ppm , 12 H ; 2.21 ppm , 12 H ; OH-Protonen werden nicht beobachtet).

⁸⁹ Von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ wird im EI-Massenspektrum nur der Peak gefunden, der dem Monomer $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}_2]$ entspricht.

⁹⁰ Der Winkel zwischen den Ebenen N2-N3-Ni1 und O1-N2-Ni1 beträgt 2.8° (das Ni2-Pendant beträgt 3.6°).

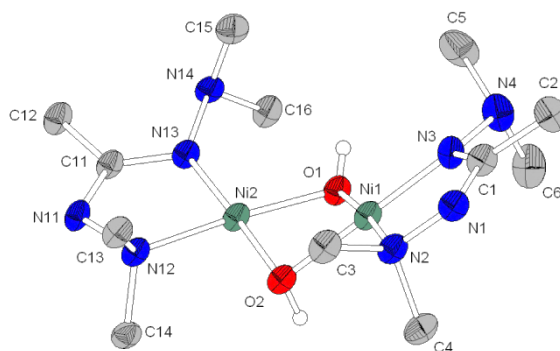
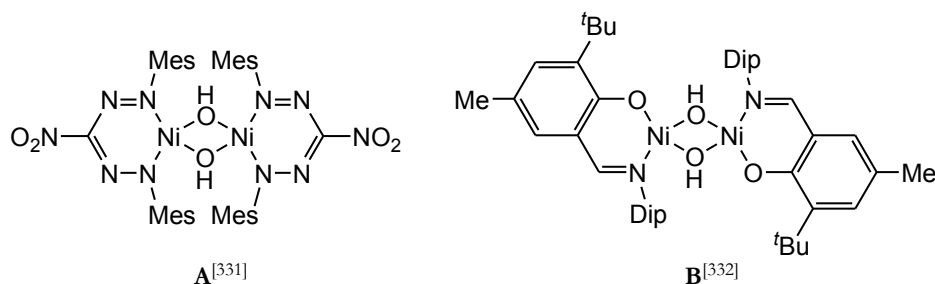


Abbildung 162: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{bdma})(\mu\text{-OH})]_2$ (**81**). Ausgewählte Bindungslängen: Ni1-N2: 1.909(5) Å, Ni1-N3: 1.854(5) Å, Ni1-O1: 1.895(4) Å, Ni1-O2: 1.895(4) Å, Ni1-Ni2: 2.752(1) Å, Ni2-N12: 1.908(5) Å, Ni2-N13: 1.849(5) Å, Ni2-O1: 1.864(4) Å, Ni2-O2: 1.893(4) Å, C1-N1: 1.292(8) Å, C1-N3: 1.356(8) Å, C11-N11: 1.310(7) Å, C11-N13: 1.345(8) Å, N1-N2: 1.450(8) Å, N3-N4: 1.432(7) Å, N11-N12: 1.472(6) Å, N13-N14: 1.432(6) Å.

Die Nickel-Stickstoff-Bindungslängen betragen 1.85 Å (*Ni1-N3* & *Ni2-N13*) bzw. 1.91 Å (*Ni1-N2* & *Ni2-N12*), was im Bereich der üblichen Nickel-Stickstoff-Bindungen liegt (siehe Abbildung 163) und in beiden Fällen ca. 0.06 Å kürzer ist als die analogen Bindungen im Komplex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (**80**).



Ni-N	1.830(1)/1.830(1) Å	1.8579(16) Å
Ni-OH	1.884(5)/1.891(5) Å	1.8597(19)/1.8758(15) Å
Ni-Ni	2.891(5) Å	2.7477(6) Å
O-O	2.358(6) Å	2.361(2) Å

Abbildung 163: Verschiedene Nickel(II)-Hydroxo-Amid-Komplexe.^[331,332] Beide Komplexe sind tetragonal planar angeordnet.

Die (verglichen mit **80**) kurzen Ni-N-Abstände können damit erklärt werden, dass die Coliganden (OH) kleine Liganden darstellen, die geringere repulsive Wechselwirkungen auf die bdma-Liganden ausüben als die bdma-Liganden untereinander. Die weiter oben erwähnten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer starken Vernetzung der Moleküle im Festkörper. Das Proton der Hydroxo-Gruppe, die zwischen zwei koordinierenden Dimethylaminogruppen liegt (O2 zwischen N2 und N12), weist einen sehr kurzen Abstand von 2.012(5) Å zum Iminstickstoffatom (N11) des benachbarten Moleküls auf (Abstand zwischen O2 und N13: 2.812(6) Å).

Der Zielkomplex wurde mittels der üblichen spektroskopischen (^1H -, ^{13}C -NMR, IR-Spektroskopie) und elementaranalytischen sowie röntgenbeugungsbasierten Methoden charakterisiert.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen neben den erwarteten Signalen des Produktes weitere Singulettts mit zum Teil ungewöhnlichen Integralverhältnissen (siehe Abbildung 165 und 166). In der Annahme, dass die Substanz durch Nebenprodukte verunreinigt war, wurde sie mehrmals umkristallisiert. Die CHN-Analyse der gereinigten Verbindung ergab ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff zu Stickstoff von 6 : 16 : 4. Diese Elemente machten 58.31 Massenprozent der Verbindung aus, sodass auf die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClCuN}_4$ geschlossen wurde. Da die NMR-Spektren weiterhin nicht zuordenbare Signale aufwiesen, wurde versucht, durch Tieftemperatur-NMR-Messungen etwaige Ligand-Dynamiken einzufrieren (siehe Abbildung 165). Auch diese Untersuchungen blieben erfolglos: Es zeigte sich zwar, dass mehrere der Signale dekoaleszieren, jedoch stieg die Anzahl der Signale deutlich, was die Zuordnung unmöglich machte.

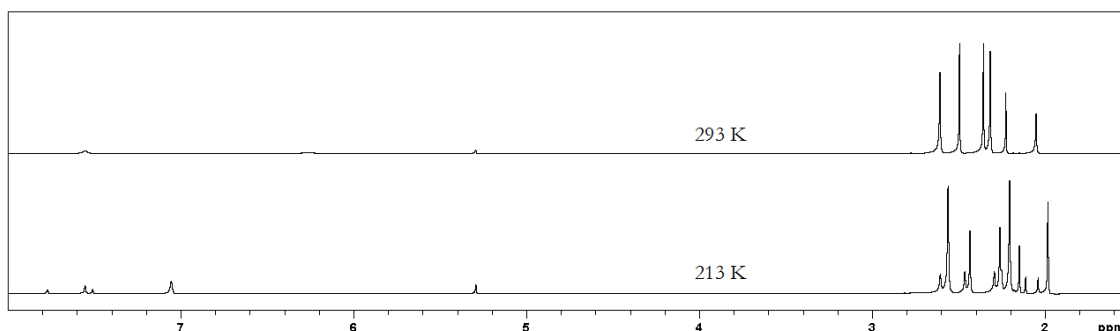


Abbildung 165: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (**85**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz).

Zudem zeigen die NMR-Spektren eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit: In deuteriertem Dichlormethan werden bei Raumtemperatur acht Singulettts, in CDCl_3 zehn Singulettts beobachtet (siehe Abbildung 166).

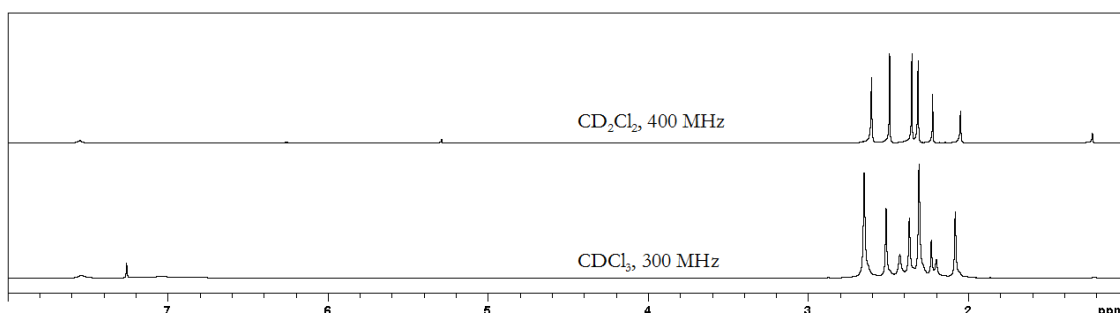


Abbildung 166: Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (**85**).

Da die Elementaranalyse auf eine Verbindung der Art $\text{CuCl}\cdot\text{Hbdma}$ hinweist (was auch durch eine Kristallstrukturanalyse belegt wurde, siehe unten), sind vier Singulettts im Verhältnis von 1:6:6:3 zu erwarten. Möglicherweise sind diese Beobachtungen auf Agglomerationsphänomene in Lösung zurückzuführen.

Einkristalle der Verbindung $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ wurden durch Übersichten einer Dichlormethanolösung mit Hexan bei Raumtemperatur gewonnen. $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbn2_1$, lösungsmittelfrei und mit vier Molekülen in der Elementarzelle aus.

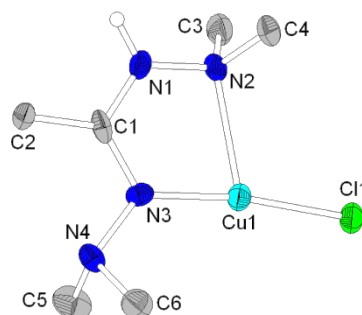


Abbildung 167: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$ (**85**). Ausgewählte Bindungslängen: Cu1-Cl1: 2.135(3) Å, Cu1-N2: 2.298(8) Å, Cu1-N3: 1.894(8) Å, C1-N1: 1.333(12) Å, C1-N3: 1.364(13) Å, N1-N2: 1.405(11) Å, N3-N4: 1.457(11) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: C3-N2-N1: 111.1(8)°, C3-N2-N1: 110.2(7)°, C4-N2-N1: 109.4(7)°, N3-Cu1-Cl1: 171.5(3)°, N2-Cu1-Cl1: 109.1(2)°.

Das Kupferatom des Komplexes ist T-förmig von zwei Stickstoffatomen und einem Chloratom koordiniert, die Atome bilden mit dem Rest des Liganden eine Ebene. Die Bindungsabstände betragen 1.89 Å (Cu1-N3) und 2.30 Å (Cu1-N2) bzw. 2.13 Å (Cu1-Cl1). Der Kupfer-Imin-Stickstoffabstand (Cu1-N3) ist damit vergleichbar mit den literaturbekannten Kupferchlorid-Komplexen mit Phosphoran-, Amidin- und N-heterozyklischen Liganden. Der Kupfer-Chlor-Abstand ist vergleichsweise lang: Die LEWIS-Acidität des Kupfer(I)-Ions ist durch die Koordination zweier Stickstoffatome reduziert, was in einer schwächeren Kupfer-Chlor-Bindung resultiert.

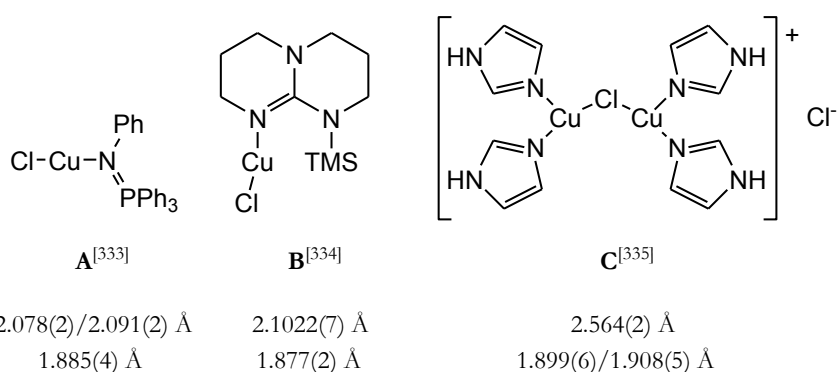


Abbildung 168: Literaturbekannte Kupferchlorid-Imin-Komplexe.^[333,334,335]

Ungewöhnlich ist die nahezu lineare Anordnung der beiden Ligatortome Cl1 und N3. BIENEMANN *et al.* haben in Kupfer(I)chlorid-Komplexen, die einen Imino-Amino-Liganden enthalten, eine ähnliche Beobachtung gemacht.^[323] Die Winkel zwischen dem Imin-Stickstoff- und dem Chloratom in der Verbindung **85** ist jedoch um ca 6° größer als beim Komplex mit dem größten bisher beschrieben Winkel (Abbildung 169, **B**).

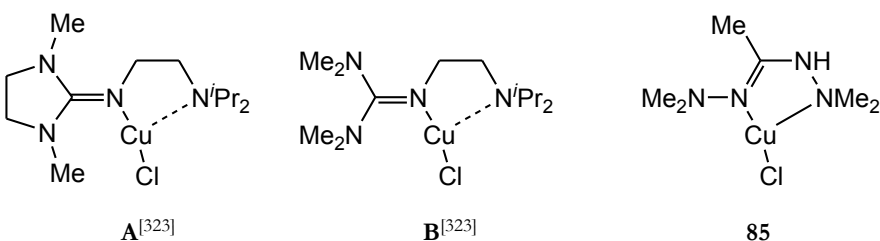
			
	A ^[323]	B ^[323]	85
Cu-Cl	2.145(1) Å	2.129(1) Å	2.135(3) Å
Cu-N _{imin}	1.937(1) Å	1.906(1) Å	1.894(8) Å
Cu-N _{amin}	2.311(1) Å	2.639(1) Å	2.298(8) Å
N _{imin} -Cu-Cl	158.9(1)°	164.9(1)°	171.5(3)°
N _{amin} -Cu-Cl	116.3(1)°	115.9(1)°	109.1(2)°

Abbildung 169: Bekannte Imino-Amino-Komplexe von Kupfer(I)chlorid^[323] im Vergleich zu **85**.

BIENEMANN *et al.* stellen schwache Kupfer-Aminstickstoff-Bindungen fest, die sie damit begründen, dass sich das einsame Elektronenpaar der Di-*iso*-propylamino-Gruppe in einem Orbital mit erhöhten p-Anteil befindet und deswegen die Donorfähigkeit sinkt. Diese Umhybridisierung ist darauf zurückzuführen, dass sich die sperrigen *iso*-Propylgruppen auseinanderdrängen, sodass sich die Winkel der organischen Reste um das Stickstoffatom auf bis zu 114° aufweiten (*Zum Vergleich: In 85 betragen die C-N-C-Winkel ca 110°*). Die schwächere Donorfähigkeit der Di-*iso*-propylgruppe führt zu einer T-artigen Koordination, die durch die stärkere und kürzere Imin-Kupfer-Bindung erfolgt. BIENEMANN *et al.* bezeichnen dieses Muster auch als [2+1]-Koordination. Dass die Abstände zwischen dem Kupfer- und dem Aminstickstoffatom von Verbindung **A** zu **B** (Abbildung 169) um ca. 0.3 Å zunimmt, kann darauf zurückgeführt werden, dass das offenkettige Guanidin-Derivat (**B**) der bessere Donor ist als das zyklische Guanidin-Derivat (**A**). Damit einhergehend ist der Abstand Kupfer-Iminstickstoff kürzer. Der längere Kupfer-Aminstickstoff-Abstand in **B** führt aufgrund von geringeren sterischen Wechselwirkungen mit dem Chlorliganden zu einem kürzeren Kupfer-Chlor-Abstand.

BIENEMANN *et al.* führten für die beiden Komplexe **A** und **B** DFT-Rechnungen durch und ermittelten die Hauptorbitalwechselwirkungen innerhalb der Komplexe, dabei zeigte sich, dass es einen deutlichen π -Rückbindungsanteil zwischen Kupfer und der Guanidineinheit gibt.^[323] Die Rechnungen ergeben, dass ein Großteil der Elektronendichte, die in die π -Rückbindung fließt, aus einem p-Orbital geeigneter Symmetrie des *trans*-ständigen Chloratoms stammt (siehe Abbildung 170). Somit liegt der Ligand mit dem stärkeren π -Donoranteil (Chlor) dem Liganden mit dem stärkeren π -Akzeptoranteil (Guanidin) gegenüber.

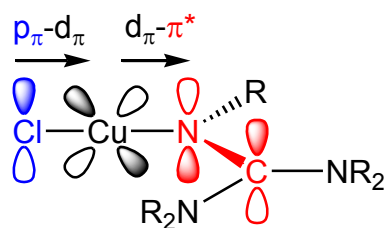


Abbildung 170: Auswahl der π -Wechselwirkungen in den von BIENEMANN *et al.* dargestellten CuCl-Imin-Komplexen.^[323] Das π^* -Orbital ist in rot gehalten, in blau ist das p_z -Orbital des Chloratoms und in schwarz das d_{xz} -Orbital des Kupferatoms. R bezeichnet die organischen Reste des Liganden.

Für den Komplex **85** kann eine analoge rückbindende Wechselwirkung postuliert werden. Der größere Winkel N3-Cu1-Cl1 ($171.5(3)^\circ$) kann mit dem geringeren sterischen Anspruch der koordinierenden Dimethylamino-Gruppe im Hbdma-Liganden im Vergleich zur Di-*iso*-propylgruppe der von BIENEMANN *et al.* dargestellten Liganden erklärt werden.

Im Festkörper bildet [CuCl(Hbdma)] über N-H-Cl-vermittelte Brücken zickzackartige Stränge von [CuCl(Hbdma)]-Untereinheiten aus. Der Abstand zwischen den Chloratomen und den Wasserstoffatomen eines benachbarten Moleküls beträgt 2.47 \AA , was deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS-Radien liegt (3.1 \AA).^[30]

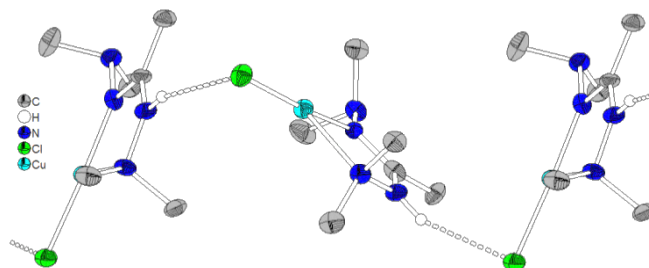


Abbildung 171: Anordnung der Komplexmoleküle von **24** im Kristallverband. Der eingezeichnete Wasserstoff-Chlor-Abstand beträgt 2.47 \AA .

Weitere Cu(I)-Komplexe

Bisher ist es nicht gelungen, eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{bdma})]_x$ rein darzustellen. Wird Kupfer(I)chlorid mit K(bdma) in THF umgesetzt, wird (nach Abtrennen des KCl) ein Feststoff erhalten, der in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln unlöslich ist und nur in THF und Acetonitril eine merkliche Löslichkeit zeigt. Dieses Verhalten deutet auf das Vorliegen eines Koordinationspolymers hin. Um molekulare Einheiten zu erhalten, wurden verschiedene Neutralliganden mit dem vermeintlichen $[\text{Cu}(\text{bdma})]_x$ umgesetzt (PPh_3 , Thiophen, Pyridin), jedoch zeigte sich, dass diese Liganden nicht stark genug gebunden werden, und im Festkörper wieder unter der Ausbildung des Koordinationspolymers verdrängt werden. Umsetzungen von $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)]$ mit Kbdma zeigen im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) nur das Vorliegen von freiem PPh_3 . ^1H -NMR-Spektren der Verbindung in deuteriertem Acetonitril zeigen (genau wie auch $[\text{CuCl}(\text{Hbdma})]$) eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden

können, kristallines Material konnte bisher von dieser Verbindung nicht erhalten werden, da es unabhängig vom Lösungsmittel als pulverförmiger amorpher Feststoff erhalten wurde und die Elementaranalytik bisher keine befriedigende Antwort auf die genaue Zusammensetzung ergab. Es ist nicht auszuschließen, dass die Verbindung $[\text{Cu}(\text{bdma})]_x$ mit at-Komplexen der Art $\text{K}[\text{Cu}(\text{bdma})\text{Cl}]$ verunreinigt ist. Das eine kupferhaltige Verbindung entstanden ist, ist jedoch aufgrund des Farbwechsels einer $[\text{Cu}(\text{bdma})]_x$ -Lösung von farblos nach blau nach Luftzutritt nicht auszuschließen.

Cu(II)-Komplexe

Die den Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) analoge Verbindung $[\text{Cu}(\text{bdma})_2]$ ausgehend von Cu^{II} -Spezies ist bei Temperaturen oberhalb von -30°C *nicht* stabil: Werden CuCl_2 und zwei Äquivalente Kbdma bei -78°C in THF vereinigt, bildet sich zunächst eine tiefblauviolette Lösung, die sich mit steigender Temperatur entfärbt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die vermutlich zuerst gebildete blaue d^9 -Verbindung $[\text{Cu}(\text{bdma})_2]$ durch Oxidation eines Liganden in der Koordinationssphäre beim Erwärmen in eine farblose d^{10} - Cu^{I} -Spezies übergeht. Interessanterweise erfolgt keine Oxidation des Liganden, wenn der Neutralligand Hbdma im stark salzsauren Milieu mit CuCl_2 vereinigt wird. Dabei wird ein grünes Öl erhalten, dessen ESI-MS-Spektren einen Peak bei 278.0126 m/z aufweisen, was $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{bdma})]^+$ entspricht. Kristallisationsversuche waren bisher erfolglos: Zwischenzeitlich aus Ethanol gewonnene Kristalle zersetzten sich nach mehrstündiger Lagerung wieder zu dem grünen Öl.

Ag(I)-Komplexe

Versuche, analoge Silberverbindungen aus AgNO_3 bzw. AgCl darzustellen scheiterten aufgrund des hohen Redoxpotentials des Ag^+ -Kations: Mit AgNO_3 fiel aus einer homogenen Lösung des Silbersalzes in Acetonitril bei Zugabe des Neutralliganden sofort elementares Silber aus, mit AgCl wurde aus einer Suspension sowohl in Dichlormethan als auch in Ethanol langsam (aufgrund der geringen Löslichkeit des Silberchlorides) elementares Silber generiert.

Teil II: Hauptgruppen-Formazankomplexe

1 Einleitung

1.1 Formazane

Moleküle mit mehr als einem Donoratom sind aus koordinationschemischer Sicht interessant, da sie verschiedene Koordinationsmodi ermöglichen. Zu diesen Molekülen zählen unter anderem organische Verbindungen wie Hydrazine,^[336,337] Amidine,^[83] Guanidine^[338] aber auch anorganische Verbindungen wie zum Beispiel Phosphor^[339] in seiner elementaren Form als P₄.

Der in Teil I beschriebene Ligand *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin ist ein organisches Molekül mit einer NNCNN-Baueinheit, die als Hydrazidin bezeichnet wird (siehe Abbildung 1). Dieses Molekül weist zwei labile N-N-Einfachbindungen auf, die analog zu Hydrazinderivaten eine ausgeprägte Redoxchemie^[30] aufweisen. Wird das Hydrazidin oxidiert, so wird eine N-N-Einfachbindung unter formaler Wasserabspaltung zu einer Doppelbindung dehydriert und es bildet sich ein Formazan (Abbildung 1). Aus diesem Grunde werden Hydrazidine häufig als Dihydroformazane bezeichnet.^[72c]

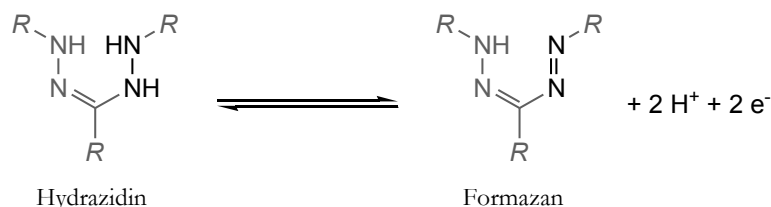
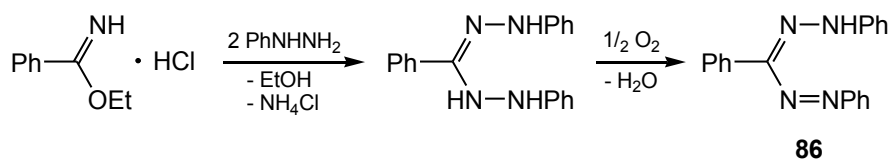


Abbildung 1: Hydrazidin und Formazan.

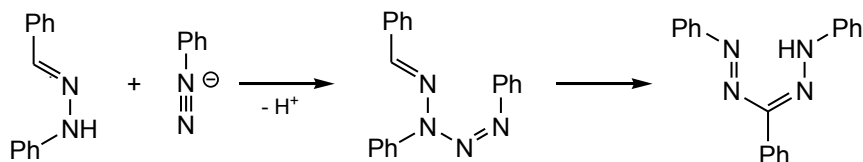
Im Jahre 1884 gelang PINNER auf diesem Wege (unwissentlich) die erste dokumentierte Darstellung eines Formazans, und zwar des 1,3,5-Triphenylformazans (**Htpf**, **86**).^[119,340]



Schema 1: Darstellung von 1,3,5-Triphenylformazan aus Benzimidooethyl-esterhydrochlorid, Phenylhydrazin und Luftsauerstoff.

Das intermediär gebildete 1,3,5-Triphenylhydrazidin wird durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Formazan oxidiert. Analog verlaufen Reaktionen von Säurehydraziden bzw. Arylhydrazonchloriden mit verschiedenen Hydrazinen ebenfalls unter intermediärer Bildung des Hydrazidins und anschließender Oxidation.^[341] Auf anderem Wege können Formazane durch elektrophile Substitutionen erhalten werden, z. B. bei der Reaktion von Malonsäure mit

Phenyldiazoniumacetat unter Bildung von 1,5-Diphenylformazan (kurz: **Hdpf**)^[342] oder bei der Synthese von 1,3,5-Triphenylformazan ausgehend von Benzaldehydphenylhydrazon mit Phenyldiazotat,^[343] wobei das intermediär gebildete Tetrazen zum Formazan isomerisiert (Schema 2).^[344,345]

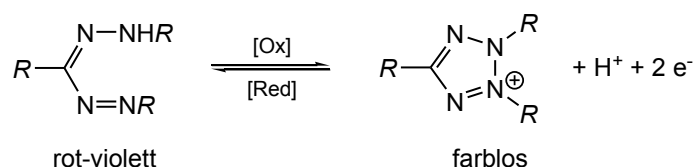


Schema 2: Reaktion des Phenyldiazonium-Kations mit Benzaldehydphenylhydrazon.

Diese Reaktion ist stark pH-wert abhängig: Im Säuren ist das Tetrazen nicht stabil und liegt im Gleichgewicht mit den Edukten vor, aus denen sich unter diesen Bedingungen schließlich ein Azofarbstoff bildet.^[346] Im pH-Bereich zwischen 4 und 8 kann das Tetrazen isoliert werden, wobei es sich jedoch auch in Substanz langsam in das Formazan umwandelt und im stark Basischen wird die Bildung des Tetrazens nicht mehr beobachtet, sodass nur noch nur das Formazan erhalten wird.^[347] Interessanterweise liefert die Synthese in nichtwässrigen polaren Systemen (Pyridin/DMF) ausgehend von *tert*-Butylhydrazon (einem Alkylhydrazon) die tautomere Form $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}^t\text{Bu}^t-\text{N}=\text{N}-\text{R}''$, aus der durch Behandlung mit starken Basen oder durch Komplexbildung und anschließender Hydrolyse die entsprechenden Formazane erhalten werden.^[348] Für die üblicherweise verwendeten Arylhydrazone ist diese tautomere Form nicht beschrieben worden: So berichten HAUPTMANN *et al.* unter anderem davon, dass bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel die intermediär gebildeten Tetrazene (Schema 2) äußerst schnell in Formazane umlagern,^[346] was sich zwanglos mit der hohen Basizität des Lösungsmittels erklären lässt.

1.2 Redoxchemie der Formazane

Arbeiten von V. PECHMANN befassen sich mit der Redoxchemie der Formazane, die sich durch einen Zwei-Elektronen-Oxidationsprozess reversibel zu den Tetrazolium-Kationen oxidieren lassen.^[349] Triebkraft ist dabei die Ausbildung des aromatischen Fünf-Ringes:



Schema 3: Reversible Oxidation des Formazans zum Tetrazolium-Kation.

Als Oxidationsmittel verwendete V. PECHMANN damals unter anderem Amylnitrit in salzsaurer Lösung oder Quecksilberoxid, als Reduktionsmittel diente V. PECHMANN Ammoniumsulfid oder Zink.^{[349],93}

VOSWINCKEL zeigte, dass sich Formazane in Umkehrung der Bildungsreaktion durch Reduktion in die Hydrazidine überführen lassen.^[350] Diese sind jedoch wärme- und sauerstoffempfindlich und gehen durch Oxidation mit Luftsauerstoff wieder in die Formazane über, sodass sie in freier Form nur unter Schutzgasatmosphäre handhabbar sind.

Im Gegensatz zur Oxidation der Formazane, die nur die Bildung der entsprechenden Tetrazolium-Kationen zur Folge hat, ist die Art der Reduktionsprodukte abhängig von der Wahl des Reduktionsmittels: Zink im wässrigen schwefelsauren System führt zur Bildung eines Hydrazins und eines Hydrazids,^[351] in Gegenwart von Ammoniumsulfid wird Anilin abgespalten unter Bildung eines Amidrazons,^[352] bei Verwendung von Natriumamalgam wird Benzaldehydphenylhydrazon gebildet und mit Natriumdithionit wird das entsprechende Hydrazidin gewonnen.^[353,354]

Zur eindeutigen Beschreibung der Substitutionsmuster sowohl an Formazanen als auch an den daraus abgeleiteten Tetrazolium-Kationen werden die Atome der Moleküle entsprechend ihrer Position gemäß folgender Abbildung 2 durchnummeriert:

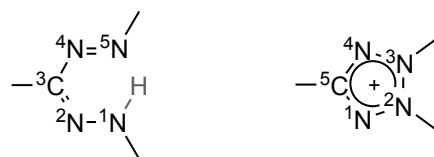


Abbildung 2: Kennzeichnung der Atome eines Formazans und eines Tetrazolium-Kations.

Aufgrund der Tautomerie der Formazane^[355,356] ergibt eine strikte Trennung zwischen den Positionen 5 und 1 keinen Sinn und soll nur der allgemeinen Orientierung dienen. Aus Abbildung 2 wird deutlich, dass die Atome, die Substituenten tragen können, in den Formazanen als 1 und 5 (Stickstoffatome) bzw. 3 (Kohlenstoffatom) indiziert werden, während sie im Tetrazolium-Atom mit 2 und 3 (Stickstoffatome) bzw. 5 (Kohlenstoffatom) bezeichnet werden. So wird aus dem **1,3,5-Triphenylformazan (86)** in Abbildung 2 das **2,3,5-Triphenyltetrazolium-Kation**. Für die folgende Diskussion und zur besseren Übersicht werden diese Bezeichnungen beibehalten, auch wenn die Metallkationen in den Komplexen als Elemente mit der höchsten Priorität die Bezeichnung 1 erhalten müssten.

⁹³ Leider wird in den Literaturstellen [349,351,352] nicht näher auf die Reaktionsbedingungen der Reduktion durch Zink oder Ammoniumsulfid eingegangen, was die vergleichende Betrachtung der Reduktionen sowohl der Tetrazolium-Kationen als auch der Formazane erschwert.

1.3 Photochemie der Formazane und Verwendung

Eine charakteristische Eigenschaft der Formazane sind ihre intensive Farben, sodass schon früh das Interesse an diesen Verbindungen als Farbstoffe geweckt wurde.^[357-359] So finden unter anderem Formazanderivate wie **Dithizon** (1,5-Diphenylthiocarbazon)^[360,361] oder **Zincon**^[362,363] (Natrium-1-(2'-carboxyphenyl)-5-(2'-hydroxy-5'-sulfophenyl)-3-phenylformazanid) (Abbildung 3) Anwendung als Fällungs- und Nachweisreagentien in der analytischen Chemie, wobei von der je nach komplexiertem Kation charakteristischen Farbe Gebrauch gemacht wird.^[364]

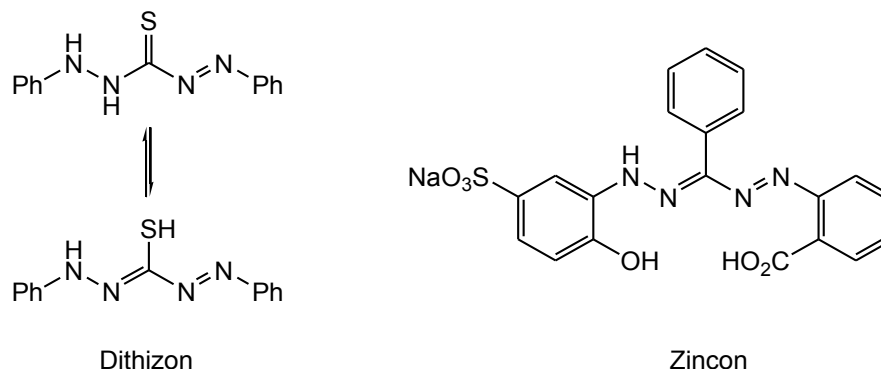


Abbildung 3: Dithizon und Zincon.⁹⁴

Aber nicht nur die Substituenten am Formazangerüst haben einen Einfluss auf die Farbe der Verbindung, sondern auch die räumliche Anordnung der Atome: Sind die Atome so zueinander angeordnet, dass das NH-Proton Bestandteil einer intramolekularen Wasserstoffbrücke sein kann (*E*, *s-cis*, *Z* und *E*, *s-trans*, *Z*, vgl. Abbildung 4), erscheint das Formazan rot, ansonsten gelb (*E*, *s-trans*, *E*).⁹⁵

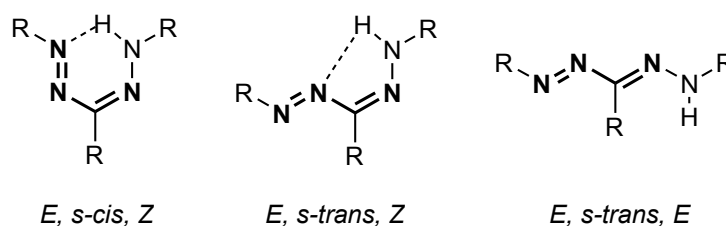


Abbildung 4: Verschiedene Konformere und Isomere der Formazane.

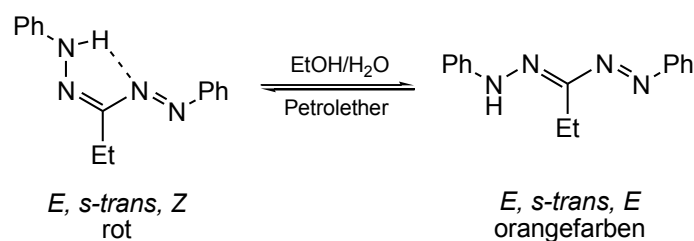
Die Konformation wird, zumindest im Festkörper, zum Großteil durch die Substituenten am Kohlenstoffatom des Formazangerüsts (3 in Abbildung 2) bestimmt: Durch kleinere Substituenten (z. B. Methyl oder Ethyl) sind aus sterischen Gründen die *E*-Konformationen begünstigt, größere Substituenten wie z. B. Phenylringe oder *tert*-Butylreste führen zur *Z*-

⁹⁴ Für Zincon sind bisher keine Komplexe strukturell charakterisiert worden, für das Koordinationsverhalten von Dithizon siehe [365-369].

⁹⁵ Prinzipiell sind acht Stereoisomere möglich, die drei abgebildeten sind jedoch die einzigen, die bisher durch Kristallstrukturanalysen belegt wurden. Die Deskriptoren *s-cis* und *s-trans* sind definiert für Butadien-Derivate, das Strukturelement 1,2,4-Triazabutadien ist hervorgehoben.

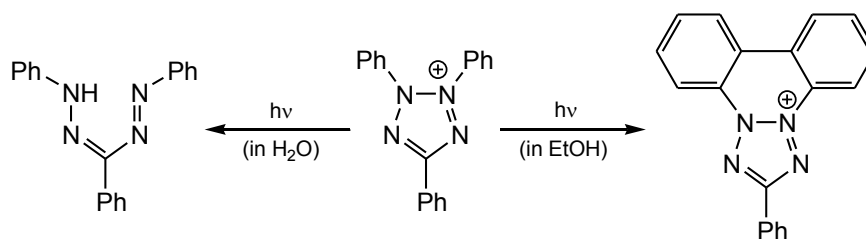
Konfiguration,^[370] ebenso wie das Einführen von Resten mit einer hohen Gruppenelektronegativität wie Cyano- oder Nitrogruppen⁹⁶.

Arbeiten von HAUSSER *et al.* haben gezeigt, dass die Konformationsänderung durch die *E/Z*-Isomerisierung der Doppelbindung in Lösung durch Bestrahlung induziert werden kann.^[371] Triphenylformazan ist in Benzol gelöst rot, wird es mit UV-Licht bestrahlt, geht es in die thermodynamisch gesehen weniger begünstigte gelbe Form über. Durch Lagerung im Dunkeln wird die Lösung wieder rot. Vierzig Jahre später gelang es dann der Forschergruppe um CUNNINGHAM, durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln sowohl das orangefarbene (*E*, *s-trans*, *E*, siehe Schema 4) als auch das rote (*E*, *s-trans*, *Z*) 3-Ethyl-1,5-diphenylformazan zu isolieren und die Konformationen durch eine Kristallstrukturanalyse zu belegen.^[372]



Schema 4: 3-Ethyl-1,5-diphenylformazan.

Neben den Formazanen zeigen auch deren Oxidationsprodukte chemische Veränderungen bei Bestrahlung. HAUSSER *et al.* zeigten, dass sich Tetrazoliumderivate durch UV-Strahlung aktivieren lassen, wobei je nach Reaktionsmedium das Reduktionsprodukt Formazan (in H₂O) oder das Diphenyltetrazolium-Kation gebildet wird (in EtOH).^[373]



Schema 5: Photochemisch induzierte Reduktion von Tetrazoliumsalzen.

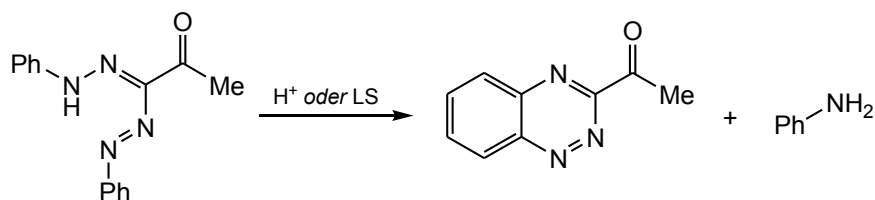
Während für die Bildung des Formazans (Schema 5, links) die Reduktion des durch Bestrahlung aus H₂O erhaltenen O₂⁻-Radikalanions verantwortlich gemacht wird,^[374] verläuft die Photozyklisierung wahrscheinlich analog zu der oxidativen Zyklisierung bekannter Stilbene.^[375] Von derartigen lichtinduzierten Redoxprozessen wird unter anderem in Dosimetern Gebrauch gemacht,^[376] da anhand der eingestrahlt Dosis die Farbintensität beim Übergang vom Tetrazolium-Kation zum Formazan zunimmt.

⁹⁶ Dies liegt wahrscheinlich an der erhöhten Acidität der NH-Funktionalität, die das Ausbilden intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen fördert.

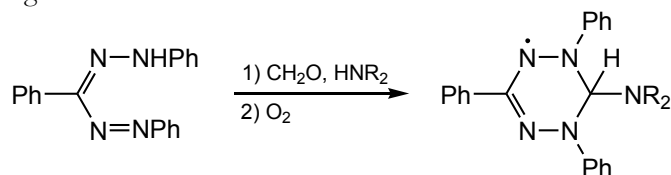
Bemerkenswert ist die Eigenschaft der Tetrazoliumverbindungen, mit milden Reduktionsmitteln in die Formazane überzugehen und dabei einen deutlichen Farbumschlag zu zeigen. Dies kann als Indikator für keimfähiges Saatgut verwendet werden, da das keimfähige im Gegensatz zum nicht keimfähigen in der Lage ist, die farblosen Tetrazoliumkationen in die stark farbigen Formazane zu überführen.^{97,[377,378]} Bevor LAKON im Jahre 1939 diese Beobachtung machte, basierten diese Tests auf der Reduktion von Natriumhydrogenselenit zu elementarem Selen, einer ungleich giftigeren Methode.^[377,378] Das bedeutet aber nicht, dass Tetrazoliumderivate ungefährlich für Lebewesen sind, auch wenn V. PECHMANN sie als "bitter schmeckend"^[349] charakterisierte: Arbeiten von KUHN und JERCHEL haben gezeigt, dass langkettig substituierte Tetrazoliumverbindungen bakteriostatisch wirken,^[381] weswegen sie in der Medizin als Invertseifen⁹⁸ verwendet werden.

1.4 Weitere Derivatisierungen der Formazane

Formazane lassen sich mit relativ einfachen Mitteln zu Heterozyklen derivatisieren: Das Erhitzen von 1,3,5-Triphenylformazan mit BRØNSTED- oder LEWIS-Säuren wie H_2SO_4 oder BF_3 in Essigsäure als Lösungsmittel führt in einer FRIEDEL-CRAFTS-artigen Reaktion zum 3-Phenyl-1,2,4-benzotriazin unter Freisetzung eines Äquivalentes Anilin (Schema 6), während Elektrophile wie Alkylbromide^[382] oder Formaldehyd in Kombination mit sekundären Aminen (MANNICH-Reaktion) in Anwesenheit von Luftsauerstoff stabile Verdazyl-Radikale bilden^[383,384] (Schema 7 und 8):



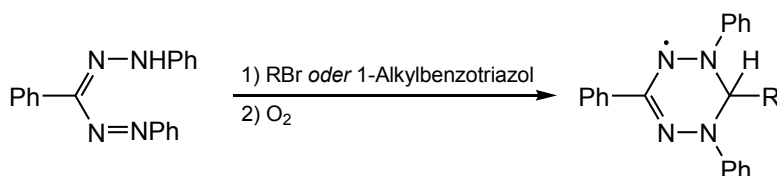
Schema 6: Bildung von Benzotriazinen aus Formazanen.^[385-388]



Schema 7: Triphenylformazan in der MANNICH-Reaktion.^[384]

⁹⁷ Für diese Reduktion sind Dehydrogenase-Enzyme in den Keimlingen zuständig. Diese Enzyme sind generell in der gesamten lebenden Pflanze vorhanden, sodass die Reduktion von Tetrazolium-Kationen vielmehr ein Anzeichen für eine lebensfähige biologische Einheit darstellt und nicht allein als Anzeichen für die Keimfähigkeit gilt.

⁹⁸ Der Begriff Invertseife kommt daher, dass "normale" Seifen im langkettigen Teil eine negative Ladung wie z. B. Sulfat, Carbonat oder Phosphat aufweisen, wohingegen Invertseifen kationische Ladungen im langkettigen Teil tragen. Ein Beispiel für eine Invertseife ist Cetalkonium, Hexadecyltrimethylammoniumbromid.



Schema 8: Bildung von Verdazyl-Radikalen aus Triphenylformazan und Alkylierungsmittel.^[382]

Die in den Schemata 6 bis 8 gezeigten Reaktionen sind nur eine kleine Auswahl der Derivatisierungsmöglichkeiten. Für einen umfassenderen Überblick sei auf die Literatur verwiesen.^[389,390]

1.5 Koordinationschemie der Formazane

Die relativ große Anzahl an Stickstoff-Donoratomen sowie der dem bekannten HNacNac- oder Vinamidin-System^{99,[391-393]} analoge Aufbau lassen vermuten, dass die Formazane als Chelatliganden in Metallkomplexen dienen können.^[394]

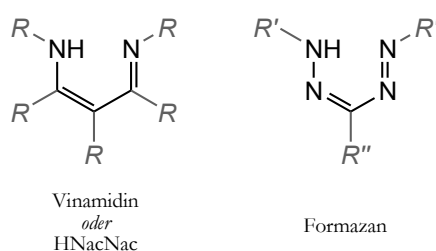


Abbildung 5: Analogie zwischen Vinamidinen und Formazanen.

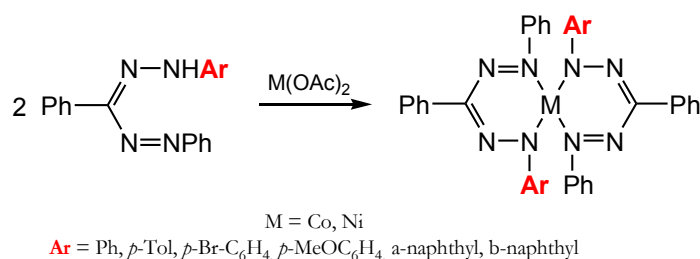
Beiden Systemen ist gemein, dass sie über eine NH-Funktionalität verfügen, die durch Basen deprotoniert werden kann unter Ausbildung eines 6 π -Elektronensystems, und dass sie aufgrund der Anordnung der Stickstoffatome im Molekül in der Lage sind, als Chelatliganden zu fungieren. Es soll hier auf die weitreichende und vielfältige Koordinationschemie der NacNac-Systeme nicht näher eingegangen werden, es sei jedoch festgestellt, dass die Zahl der Koordinationsmodi für Formazane wesentlich geringer ist als die der analogen NacNac-Systeme.

Wird der Substituent des Formazans am zentralen Kohlenstoffatom (R'' in Abbildung 5) durch ein Chalkogen, z. B. Schwefel oder Sauerstoff, ersetzt, kommt man zu den in der analytischen Chemie weit verbreiteten Dithizonen ($R'' = \text{SH}$, Abbildung 5), die mit Schwermetallkationen wie beispielsweise Hg^{2+} , Fe^{2+} oder Pb^{2+} charakteristisch gefärbte Komplexe ergeben, oder zu den ebenfalls in der Analytik verwendeten Diorganocarbazonen ($R'' = \text{OH}$, Abbildung 5). Bei diesen beiden Derivaten des Formazans erfolgt die Koordination zumeist über das zentrale Heteroatom (R') und eines der endständigen Stickstoffatome.^[364]

⁹⁹ Vinamidin und HNacNac sind zwei Namen für dieselbe Verbindungsklasse. Der Name Vinamidin ist von der organischen Seite her geprägt und soll verdeutlichen, dass die Verbindung ein vinyliges Amidin darstellt, während der Name HNacNac in der Koordinationschemie weit verbreitet ist und die Analogie zum etablierten Hacac, also Acetylaceton, aufzeigt.

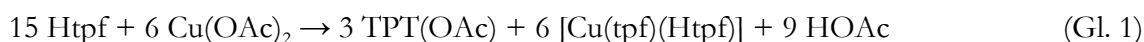
Durch die Variation der endständigen Reste (R' , Abbildung 5) können ebenfalls weitere Donorfunktionalitäten eingeführt werden (siehe unten).

Erste Arbeiten zu Formazankomplexen haben BAMBERGER *et al.* durchgeführt, wenn auch die Umsetzungen verschiedener Formazane mit Metallsalzen verstärkt dem Ziel dienten, die Reaktivität sowie die Konstitution der Formazane aufzuklären.^[395] Weiterführende Arbeiten haben HUNTER und ROBERTS durchgeführt, die Cobalt-, Nickel- und Kupferacetat mit neutralen Formazanen umsetzten und homoleptische 1:2-Komplexe des Cobalts und des Nickels (*nicht des Kupfers, siehe unten*) erhielten. Ziel war es, diese Buntmetallkomplexe mit den damals schon bekannten *o*-Hydroxyazobenzolkomplexen zu vergleichen.^[396-397]



Schema 9: Darstellung von Co- und Ni-Formazan-Komplexen.^[396-397]

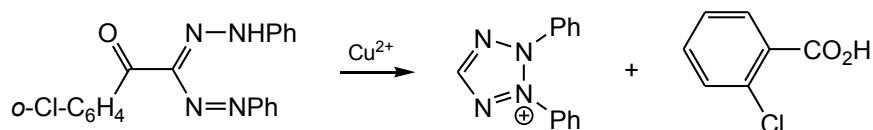
Die von HUNTER und ROBERTS postulierte Synthese der reinen homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe mit den in Schema 9 gezeigten Formazanen gelang nach dem heutigen Kenntnisstand mit großer Wahrscheinlichkeit nicht, da Formazane durch Cu(II)-Verbindungen zum Teil oxidiert werden, sodass vermutlich ein Gemisch des homoleptischen Kupfer(II)-Komplexes und des Kupfer(I)-Komplexes mit einem anionischen und einem Neutralliganden isoliert wurde, was sich anhand der damals zur Identifizierung verwendeten Elementaranalyse nicht von den homoleptischen Kupfer(II)-Komplexen unterscheiden ließ.^[398] Dies wurde von PRICE in Kontrollexperimenten mit Triphenylformazan belegt, da er unter den Bedingungen, die ROBERTS und HUNTER verwendeten, einen Kupferkomplex isolierte, dessen magnetisches Moment $1.4 \mu_B$ betrug und damit für einen Cu^{2+} -Komplex mit einer d^9 -Konfiguration deutlich zu niedrig (typische Werte: $1.7 - 2.2 \mu_B$).^[30] Durch Variation der Reaktionsbedingungen (aber bei gleichbleibenden stöchiometrischen Verhältnissen und Edukten) gelang es PRICE, den reinen diamagnetischen Kupfer(I)-Komplex zu isolieren (siehe Gl. 1¹⁰⁰), den er unabhängig davon auch durch die Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit Triphenylformazan in Anwesenheit von Kaliumacetat darstellte.



¹⁰⁰ Die in Gleichung 1 dargestellte Reaktion ist von PRICE in dieser Art nicht beschrieben worden. Er berichtete jedoch von einer Entfärbung, wenn eine Htpf-Lösung langsam zu einer Kupfer(II)acetat-Lösung gegeben wurde. Mit fortschreitender Zugabe der Formazan-Lösung blieb schließlich die Farbe des Formazans bestehen. Diese Beobachtungen und der Befund, dass aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Pikrinsäure Triphenyltetrazoliumpikrat isoliert werden konnte, sprechen für die anfängliche Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ durch das farbige Formazan (Oxidation zu Triphenyltetrazolium) und die anschließende Komplexbildung.

PRICE fand auch, dass bei der Verwendung von CuCl_2 als Edukt das Salz 2,3,5-Triphenyltetrazoliumdichlorocuprat(I) gewonnen wird, wenn das Kupfersalz stöchiometrisch und unter Stickstoff als Schutzgas mit Triphenylformazan umgesetzt wurde. In Anwesenheit von Luftsauerstoff und bei Verwendung katalytischer Mengen CuCl_2 konnte in Ausbeuten von 70 % aus Triphenylformazan das reine 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid erhalten werden.¹⁰¹

HUNTER und ROBERTS beschrieben die 1941 dargestellten Komplexe aufgrund deren Löslichkeitsverhalten als Chelatkomplexe der Formazane. IRVING *et al.* untersuchten 1960 Nickel(II)-Komplexe verschieden substituierter Formazane bzgl. deren magnetischen und UV/vis-spektroskopischen Eigenschaften sowie optischen Drehwerte und entnahmen den Ergebnissen, dass diese Verbindungen eine verzerrt tetragonal planare oder eine verzerrt tetraedrische Struktur aufweisen sollten, wobei sie der tetraedrischen Form den Vorzug gaben. Dies erwies sich jedoch durch spätere Kristallstrukturanalysen als falsch.^[403,404] Etwa zur gleichen Zeit konnten HIRSCH *et al.* zeigen, dass Formazane, die am mittelständigen Kohlenstoffatom Acyl- oder Carboxylgruppen ($\text{R}'' = \text{CO}_2\text{R}$ in Abbildung 5) tragen, mit Kupfer(II)-Salzen zu den entsprechenden in 5-Stellung *un*substituierten 2,3-Diaryltetrazolium-Kationen und den von den Formazanen abgeleiteten Kupfer(I)-Komplexen umgesetzt werden können, was auf die Reduktion des Cu(II) -Ions durch ein Formazanäquivalent zurückzuführen ist.^[405,406] Als Nebenprodukt konnte im Falle des 3-*o*-Chlorbenzoyl-1,5-diphenylformazans *o*-Chlorbenzoesäure identifiziert werden (siehe Schema 10).

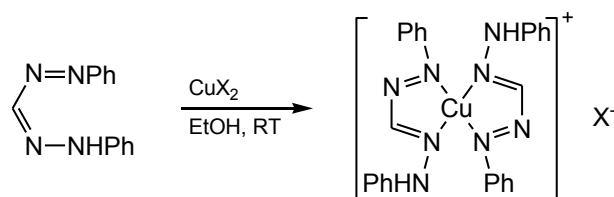


Schema 10: Oxidation von 3-Acyl-Formazanen¹⁰².

1976 stellte die Gruppe um BALT Kupfer(I)-Komplexe mit zwei neutralen Formazanliganden aus Kupfer(II)nitrat und Kupfer(II)perchlorat dar und konnte anhand einer Kristallstruktur belegen, dass im Falle eines neutral gebundenen Formazanliganden das vorherrschende Bindungsmotiv ein Fünfring CuN_3C ist. Das Kupfer(II)-Kation wird dabei von einem Überschuss des Formazans zum Kupfer(I)-Ion reduziert. Die Verwendung von schwach basischen und nicht koordinierenden Anionen verhindert die Deprotonierung eines der beiden koordinierten Formazane und damit die Isolierung der heteroleptischen Kupferkomplexe.^[407]

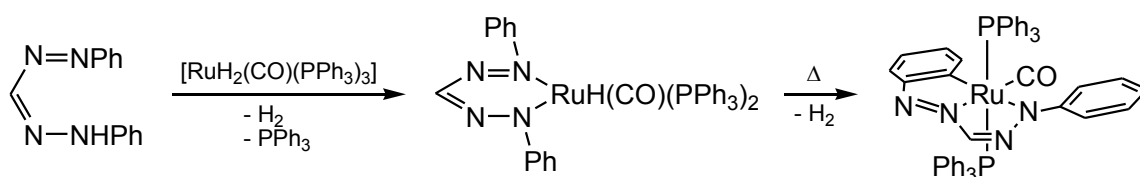
¹⁰¹ Homoleptische Kupfer(II)-Komplexe werden aus diesem Grunde nur von den Formazanen erhalten, die in 3-Position elektronegative Reste wie NO_2 - oder CO_2R -Gruppen tragen, die für ein erhöhtes Oxidationspotentials des Formazans sorgen. Siehe [331,399-402]

¹⁰² Als Hauptprodukt bei dieser Reaktion wurde der Cu(I) -Komplex des Formazans erhalten. Über das Gegenanion des im Schema gezeigten 2,3-Diphenyltetrazolium-Kations kann keine Aussage gemacht werden, da es aus dem Reaktionsgemisch als 2,3-Diphenyltetrazoliumperchlorat isoliert wurde.



Schema 11: Darstellung der homoleptischen Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{Hdpf})_2]\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ oder NO_3^-).^[407]

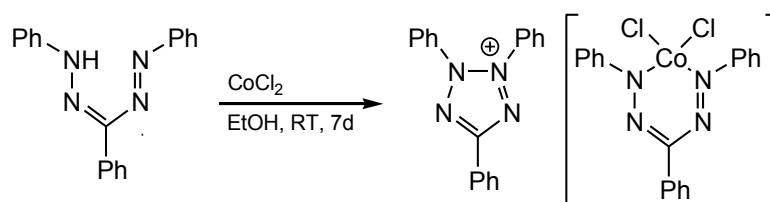
Eine interessante Folgechemie zeigen die von JAMESON *et al.* dargestellten Rutheniumkomplexe, die nach anfänglicher Bildung eines Sechseringes zu einem bizyklischen System zyklometallisieren.^[408] Bei der Synthese des Komplexes $[\text{Ru}(\text{dpf})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ¹⁰³ wird vom Rutheniumdihydrido-Komplex $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ und 1,5-Diphenylformazan ausgegangen, wobei ein Äquivalent Wasserstoff frei wird. Die Deprotonierung findet erst bei erhöhter Temperatur statt, sodass das gebildete Produkt $[\text{Ru}(\text{dpf})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ zum Teil entsprechend der oben erwähnten Zyklometallierung weiterreagiert zum Bizyklus $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-CH=N-NPh-}\kappa\text{N}:\kappa\text{C})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Die beiden Produkte lassen sich säulenchromatographisch trennen. Vom Komplex $[\text{Ru}(\text{dpf})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ treten zwei Isomere auf, die sich durch die relative Anordnung der beiden Triphenylphosphinliganden zueinander unterscheiden. Dabei lagert sich das *cis*- PPh_3 -Derivat in Lösung langsam in das *trans*- PPh_3 -Derivat um, welches dann unter Wasserstoffeliminierung und Wärmezufuhr zyklometalliert. JAMESON *et al.* haben auch 1,5-Diphenyl-3-methyl- und 1,3,5-Triphenylformazan mit dem Rutheniumpräkursor $[\text{RuH}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ umgesetzt und nur das bizyklische System gefunden ohne Spuren des monozyklischen Komplexes. Sie führten dies auf die geringere Acidität der beiden letztgenannten Formazane im Vergleich zum 1,5-Diphenylformazan zurück, weswegen der erste Reaktionsschritt (Wasserstoffeliminierung und Bildung der monozyklischen Komplexe) erst bei höheren Temperaturen stattfindet und unter diesen Bedingungen die monozyklischen Intermediate direkt zum Bizyklus weiterreagieren.



Schema 12: Bildung und Zyklometallierung des Komplexes $[\text{Ru}(\text{dpf})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.^[408]

Im Jahre 1997 veröffentlichten KAWAMURA *et al.* die Synthese und Kristallstruktur einer Cobaltverbindung, die sowohl eine komplexgebundene anionische Formazan-Einheit als auch ein durch Oxidation gebildetes Tetrazolium-Kation enthält.^[409]

¹⁰³ dpf = Anion des 1,5-Diphenylformazan.



Schema 13: Darstellung eines Cobaltdichloroformazanido-Komplexes.^[409]

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Eisen-, Cobalt-,^[331] Nickel-,^[331,410] Kupfer-^[331,401,402] und Zinkkomplexe^[411] synthetisiert, des Weiteren wurden Komplexe mit Palladium,^[412,413] Osmium^[408] und Bor^[414-421] beschrieben.

Der dem Vinamidin analoge Aufbau lässt vermuten, dass das bevorzugte Strukturmotiv der Komplexe mit diesem Liganden ein Sechsring darstellt, sofern sie nicht durch weitere Donorfunktionalitäten in der Peripherie zu anderen Koordinationsmustern gezwungen werden. In der Tat weisen fast alle bisher veröffentlichten Strukturen den Sechs-Ring auf. Eine Ausnahme davon ist der schon erwähnte Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{Hdpf})_2]\text{ClO}_4$.^[407]

Weitere Abweichungen vom zu erwartenden Sechs-Ring-Strukturmotiv werden durch das Einführen von Donoreinheiten in der Peripherie des Liganden erhalten (Abbildung 6).

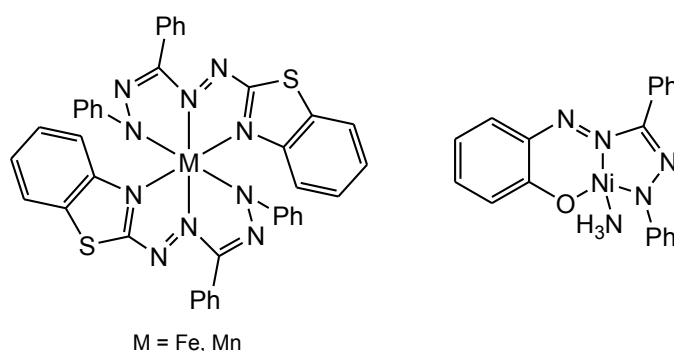


Abbildung 6: Eisen-, Mangan- und Nickelkomplexe mit Fünfring-Strukturmotiv.

So konnte durch die Anwesenheit einer Benzothiazol-Einheit ein tridentater monoanionischer Ligand erhalten werden, der in oktaedrischen Eisen(II)- und Mangan(II)-Komplexen die meridionalen Positionen besetzt und dabei jeweils zwei Fünfringe ausbildet (Siehe Abbildung 6).^[422] Ein ähnlicher Effekt wird mit einem phenolisch substituierten Formazan in tetragonal planaren Nickelkomplexen erreicht.^[423]

Bei den bisher untersuchten Komplexen ist eine Verzerrung zu beobachten, die daher rührt, dass die koordinierten Atome zumeist größer sind als die restlichen Atome des Heterozyklus'. Dabei sind zwei zumeist gegenläufige Effekte zu beobachten:

Zum einen findet eine Winkelaufweitung am zentralen Kohlenstoffatom des Heterozyklus statt, die dazu führt, dass der Winkel α deutlich von denjenigen für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen abweicht (Abbildung 7, Winkel α ist rot markiert).

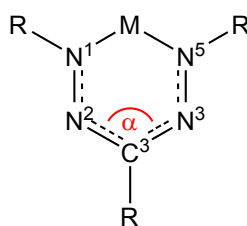


Abbildung 7: Winkel α in Formazan-Komplexen.

Hierbei werden Werte von bis zu 136° gefunden. Dies ist bei den Komplexen zu beobachten, deren Metallkationen innerhalb der Ebene des Liganden liegen und ist darauf zurückzuführen, dass die koordinierten Metallatome deutlich größer sind als Kohlenstoff- oder Stickstoffatome (s. o.). Dieser Effekt ist schon bei dem luftstabilen Verdazyl-Radikal (Abbildung 8, **A**) zu beobachten, größere Werte sind bei den Komplexen **B** und **C** (Abbildung 8) zu finden.

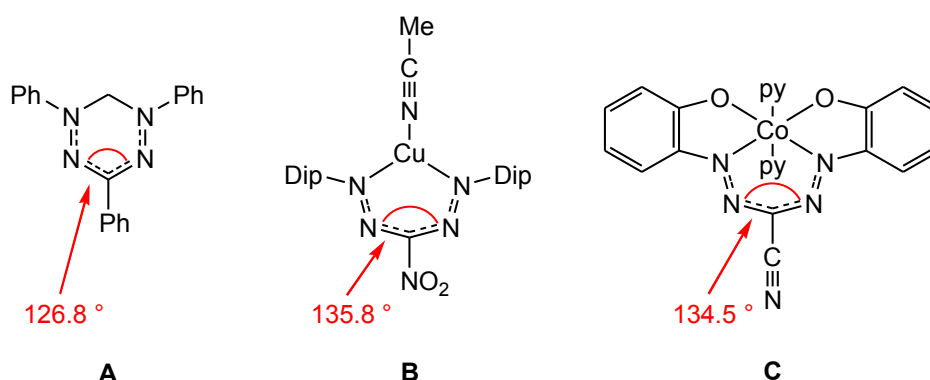


Abbildung 8: Verdazyl^[424] und Formazankomplexe von Kupfer^[402] und Cobalt.^[331]

Neutrale Formazane zeigen im Festkörper mitunter ähnliche Winkelaufweitungen, solange sie in der *E,s-cis,Z*-Konformation vorliegen. Dann werden Werte von 125° bis 136° gefunden, was auf repulsive Wechselwirkungen der Amino- und der Iminofunktionalität zurückzuführen ist. Für die anderen Konformationen sind die Werte deutlich kleiner ($118 - 122^\circ$ für *E,s-trans,Z* und $110 - 117^\circ$ für *E,s-trans,E*). Als Vergleich zu den Komplexen sollten die Formazane mit der *Z,s-cis,E*-Konfiguration gewählt werden, da diese die gleiche Atomanordnung aufweisen wie die Formazan-Komplexe. Interessanterweise lässt sich bei den *Z,s-cis*-Formazanen keine eindeutige Erklärung finden, inwieweit die Substituenten in 1-, 3- und 5-Position Einfluss auf die Bindungswinkel um die 3-Position haben. Es fällt jedoch auf, dass die Formazane mit den elektronegativen Resten $-\text{NO}_2$ und $-\text{CN}$ die größten Winkel $\text{N}2\text{-C}3\text{-N}4$ (Abbildung 8) besitzen.^[370,425] Die bestimmende Komponenten bei den neutralen Formazanen scheinen aber trotz allem Packungseffekte zu sein.¹⁰⁴

Die andere Art der Verzerrung äußert sich in einer deutlichen Abweichung von der Planarität der Komplexe und kann quantifiziert werden anhand des Winkels β , der zwischen den Ebenen $\text{N}^1\text{-M-N}^5$ und $\text{N}^1\text{-N}^2\text{-N}^4\text{-N}^5$ vorliegt (Abbildung 9).

¹⁰⁴ Der Winkel $\text{N}2\text{-C}3\text{-N}4$ ist z. B. beim 1,5-Bis(2,6-dimethylphenyl)-3-nitroformazan *größer* als beim 1,5-Dimesityl-3-nitroformazan (136° vs. 134.2°), während die Winkel $\text{N}2\text{-C}3\text{-N}4$ von 1,5-Di-*o*-Tolyl-3-nitroformazan und von 1,5-Dimesityl-3-nitroformazan gleich groß sind (134.2°).

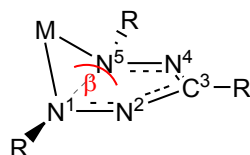


Abbildung 9: Winkel β in Formazan-Komplexen.

Besonders deutlich tritt dies zutage bei Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexen, die als d^8 -konfigurierte Kationen eine tetragonale planare Koordination bevorzugen. Diese Koordination ist aber mit den Substituenten an N¹ und N⁵ nur dann möglich, wenn sie nicht mit dem Rest des Moleküls in einer Ebene liegen, da die aromatischen Substituenten einen vergleichsweise großen sterischen Anspruch aufweisen.

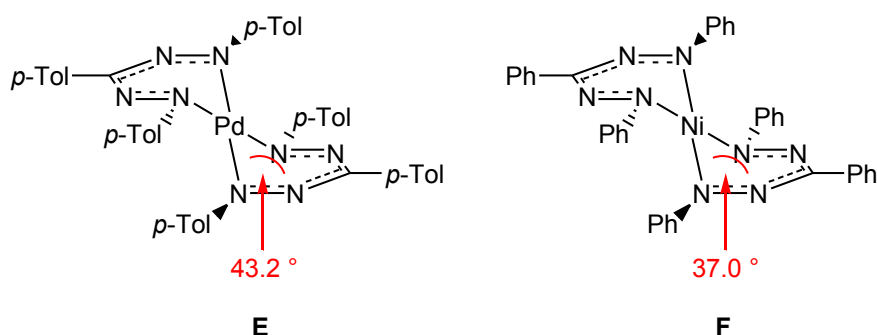


Abbildung 10: Homoleptische Formazankomplexe des Palladiums^[412] und des Nickels^[426] mit relativ großen Winkeln β .

Wie oben bereits erwähnt, sind diese beiden Effekte häufig gegenläufig, da es den peripheren Stickstoffatomen durch Abweichen von der Planarität ermöglicht wird, näher zusammenzurücken. So weisen die Komplexe **B** und **C** (Abbildung 8) Werte für α von 135.8° bzw. 134.6° auf, wobei β 9.54° bzw. 0.44° beträgt,^[331,402] während für **E** und **F** (Abbildung 10) die Winkel α bei 124.0° bzw. 125.0° und β 43.2° und 37.0° liegen.^[412,426] In sterisch stark anspruchsvollen Systemen können aber auch beide Winkel relativ groß sein, so z. B. im heteroleptischen tetragonal planaren zweikernigen Kupferkomplex (Abbildung 11, **G**),^[402] während sie bei Systemen mit geringem sterischen Aufwand vergleichsweise klein sind (**H**):^[63]

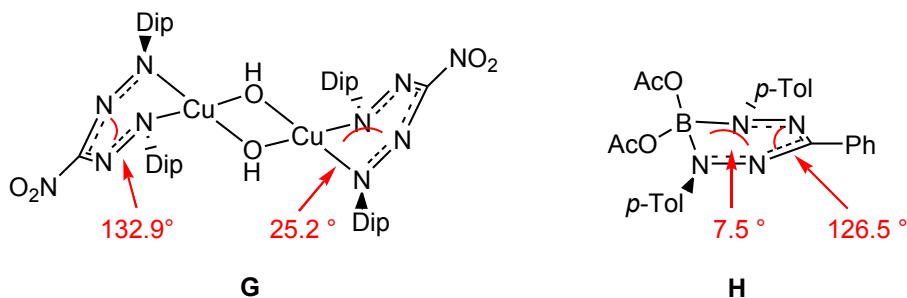


Abbildung 11: Kupfer-^[402] und Borkomplexe.^[414]

2 Zielsetzung dieses Kapitels

Bis dato sind sowohl die Anzahl als auch die Vielfalt der Komplexe mit Hauptgruppenelementen gering: So gibt es bisher nur eine Handvoll beschriebener Borkomplexe.^[414-421] Für Komplexe mit schwereren Homologen der Gruppe 13 oder anderen Hauptgruppenelementen wurden bisher keine Beispiele beschrieben genausowenig wie für Komplexe mit frühen Übergangsmetallen (z. B. Ti, V oder Cr).

Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeiten zur Darstellung weiterer, bisher unbekannter Komplexe aus 1,3,5-Triphenylformazan mit verschiedenen Haupt- und Nebengruppenelementen untersucht. Dabei sollte sowohl die bisher erfolgreiche Syntheseroute der Umsetzung des neutralen Formazans mit basischen Metallverbindungen als auch die Variante der Salzeliminierung ausgehend von deprotoniertem Formazan und einem Metallhalogenid verfolgt werden.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden Versuche zur Darstellung von Formazan-Komplexen der frühen Übergangsmetalle sowie der Erdmetalle beschrieben.

3.1 Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallamiden

Für die Komplex-Synthesen wurde das handelsübliche 1,3,5-Triphenylformazan (**86**) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Neutralverbindung ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwer, in etherischen, aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich. In allen Fällen werden intensive rote Lösungen erhalten. Aufgrund des Vorliegens einer NH-Funktionalität im neutralen Formazan wurden Substrate ausgewählt, die basische Gruppen, wie z. B. NMe_2 -Einheiten, tragen, sodass die Triebkraft für die Komplexbildung die Eliminierung von HNMe_2 sein sollte, eine für frühe Übergangsmetallamide gängige Syntheseroute.^[427-432] Es zeigte sich bei den Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3(\mu\text{-NMe}_2)]_2$ und $[\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\mu\text{-NMe}_2)]_2$, dass diese Metallamide nicht reaktiv genug für die Bildung der Komplexe $[\text{M}(\text{tpf})(\text{NMe}_2)_3]$ bzw. $[\text{M}(\text{tpf})_2(\text{NMe}_2)_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind, ebenso führten Umsetzungen von $\text{Y}(\text{NTMS}_2)_3$ mit Htpf zu keiner Komplexbildung. In allen Ansätzen konnte per ^1H -NMR-Spektroskopie das Vorliegen von neutralem Htpf neben Metallamid beobachtet werden. Auch drastischere Bedingungen wie das Erhitzen der Edukte in Toluol bei 110°C führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Da die Formazane aufgrund der Delokalisierung der negativen Ladung die stärkeren Säuren als die den Metallamiden zugrundeliegenden Amine darstellen, muss die ausbleibende Bildung der Komplexe *kinetisch* bedingt sein: Die Amineliminierung verläuft über einen assoziativen Mechanismus,^[433] sodass davon ausgegangen werden muss, dass die LEWIS-Basizität der Formazane für einen nucleophilen Angriff an den elektronenreichen Metallamiden nicht ausreicht. Das führt dazu, dass die Amineliminierung ausbleibt und aus den Reaktionen neutrales Htpf und Metallamid zurückgewonnen wird. Diese Beobachtung steht im deutlichen Gegensatz zu den Reaktionen der Metallamide der Gruppe 4. und der Lanthanoide mit artverwandten NacNac- und acac-Systemen, die in guten Ausbeuten unter Amin-Eliminierung die heteroleptischen Komplexe liefern.^[434-436]

3.2 Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit verschiedenen Übergangsmetallalkylverbindungen

Da sich die Übergangsmetallamide als zu unreaktiv gegenüber **86** erwiesen haben (siehe 3.1), wurden die reaktiveren Übergangsmetallalkylverbindungen $[Y(CH_2TMS)_3(THF)_3]$ und $M(CH_2TMS)_4$ ($M = Ti, Zr, Hf$) mit Triphenylformazan umgesetzt, um entsprechende Übergangsmetallalkylformazanido-Komplexe zu erhalten. Beim Vereinigen der Lösungen der Metallalkyle und des Htpfs (jeweils in Toluol und in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen) konnte ein Farbverlauf von rot über blau nach braun beobachtet werden. Aus den Reaktionslösungen konnten jedoch keine einheitlichen Produkte isoliert werden. Es ist zu vermuten, dass sich die Komplexe zwar intermediär bilden (erkennbar an der blauen Farbe, siehe 3.4), dass sie aber nicht stabil sind und aus den Reaktionsansätzen nur die Zerfallsprodukte isoliert werden können (erkennbar an der braunen Farbe, die weder neutralem noch anionischem Formazan zugeordnet werden kann).

3.3 Umsetzungen von 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallhalogeniden

3.3.1 Umsetzungen von neutralem 1,3,5-Triphenylformazan mit Metallhalogeniden in Anwesenheit von Triethylamin

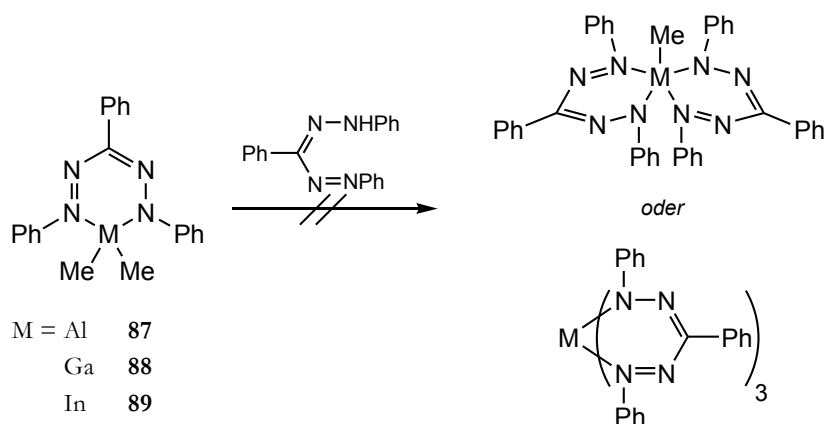
Basierend auf der Überlegung, dass zur Komplexbildung stärkere LEWIS-Säuren nötig sind, wurde **86** in Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin mit Metallhalogeniden ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, YCl_3) in Toluol vereinigt: Sowohl das Ausbleiben einer Triethylammoniumchloridfällung als auch die NMR-Spektren zeigen, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Erhitzen der Reaktionsgemische auf $110^\circ C$ zeigte keine Veränderung.

3.3.2 Umsetzungen von neutralem 1,3,5-Triphenylformazan mit starken Basen und Metallhalogeniden

Um die Nucleophilie des Htpf zu erhöhen wurde versucht, Htpf (**83**) mit starken Basen zu deprotonieren und die intermediär gebildete Spezies Mtpf ($M = Li, Na, K$) mit Metallhalogeniden ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, YCl_3) umzusetzen.

Bis dato sind keine Reaktionen von Formazanen beschrieben worden, die auf die Deprotonierung der NH-Funktionalität abzielten unter Bildung ionischer Verbindungen des Typs Mtpf ($M = Li, Na, K$), mit denen es möglich sein sollte, Übergangsmetallkomplexe ausgehend von Metallhalogeniden zu bilden. Htpf erwies sich als unreaktiv gegenüber Basen wie KH, KHMDS, NaHMDS, LiHMDS und tBuLi . In allen Versuchen, die entsprechenden Kalium-, Natrium- oder Lithiumsalze zu erhalten, konnte nur neutrales **83** zurückgewonnen werden. Eine

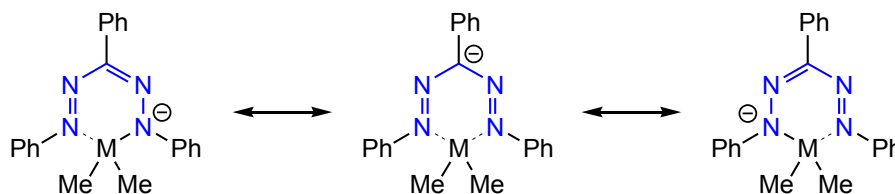
darzustellen, erfolglos. Der Indium-Komplex $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ zeigt die gleiche Reaktionsträgheit, was in diesem Fall wahrscheinlich auf das Vorliegen dinuklearer Komplexe zurückzuführen ist (siehe 3.4.2).



Schema 15: $[\text{M}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) ist unreaktiv gegenüber weiterer Äquivalente Htpf.

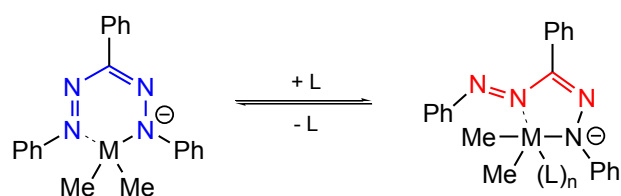
Für das Indium-Derivat ist es bisher nicht gelungen, Einkristalle zu erhalten. Die Komplexe $[\text{M}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ sind durch Elementaranalyse, HR-EI-Massenspektrometrie, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie in den Fällen $[\text{Al}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ und $[\text{Ga}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ durch Kristallstrukturanalyse, charakterisiert worden.

Alle Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) sind sowohl im Festkörper als auch in Hexanlösung blau, während die Neutralverbindung Htpf in beiden Fällen rot ist. Für die intensive Farbe können Intra-Ligand- π - π^* -Übergänge verantwortlich gemacht werden. Es ist zu vermuten, dass die im Festkörper festgestellte Molekülstruktur (jedenfalls für **87** und **88**) auch in Hexanlösung beibehalten wird. In diesen Komplexen ist die anionische Ladung des tpf-Liganden delokalisiert über die fünf Ring-Atome (siehe Schema 16, blau markiert):



Schema 16: Delokalisierung der anionischen Ladung in den Komplexen $[\text{M}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

In THF als Lösungsmittel sind die Komplexe **87** und **89** sowie das neutrale Htpf (**86**) rot. Das ist *möglicherweise* darauf zurückzuführen, dass durch den Lösungsmittelwechsel zu einem koordinierenden Lösungsmittel hin die Koordinationssphäre der beiden genannten Komplexe aufgeweitet wird zu fünf- oder sechsfach-koordinierten Komplexen. Dies führt *wahrscheinlich* zu einer Ringkontraktion vom Sechs- zum Fünfring (siehe Schema 17):

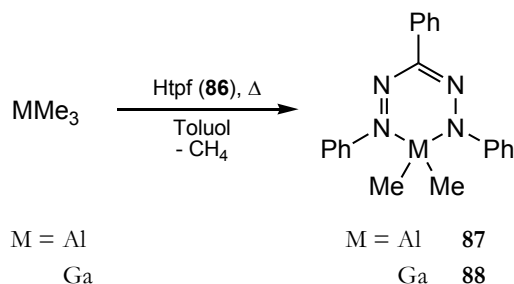


Schema 17: Potentielle Ringkontraktion der Formazankomplexe durch koordinierende Lösungsmittel (L z. B. THF oder Pyridin, M = Al, In).

Diese Ringverkleinerung ist eine Möglichkeit, die hypsochrome Verschiebung der Absorption zu erklären. Das in Schema 17 dargestellte linke Isomer weist eine weitgehend symmetrische Delokalisierung auf, was zu einer Absorption im langwelligeren Bereich führt. Das Gegenteil ist bei dem rechten Isomer der Fall: Aus den stärker lokalisierten Elektronen resultiert ein größeres HOMO-LUMO-Gap und daraus wiederum eine Absorption im kurzwelligeren Bereich.

Im Folgenden werden die einzelnen Komplexe **87** bis **89** genauer diskutiert.

3.4.1 Triphenylformazankomplexe von Aluminium und Gallium



Schema 18: Darstellung von $[\text{Al}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**87**) und $[\text{Ga}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**88**).

Die intensiv blauen Komplexe $[\text{M}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) wurden durch Reaktion von MMe_3 ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) mit einem Äquivalent Htpf in Toluol bei Raumtemperatur ($M = \text{Al}$) bzw. 80°C ($M = \text{Ga}$) erhalten. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen C_2 -Symmetrie für diese Moleküle, was zusammen mit dem Fehlen des Signals für das Amin-Proton der Neutralverbindung Htpf auf die Koordination über die beiden terminalen Stickstoffatome hinweist. Somit ist das zu erwartende Strukturelement ein Sechsering (MN_4C , $M = \text{Al}, \text{Ga}$), was sich ebenfalls anhand der Kristallstruktur belegen lässt (siehe unten). Sowohl die HR-EI-massenspektrometrischen Untersuchungen als auch die Elementaranalysen zeigen, dass die Verbindungen die Summenformeln $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{MN}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) aufweisen. Beide Komplexe lösen sich sehr gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln und sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit: Bei Luftkontakt färben sich die Komplexe rot durch Hydrolyse und Bildung des neutralen Formazans.

Die für die Kristallstrukturanalyse verwendeten Einkristalle wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexan-Lösung bei -23°C erhalten. Sowohl die Al- als auch die Ga-Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei in der Raumgruppe P_{can} mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Interessanterweise sind die Gitterkonstanten der beiden Verbindungen identisch. Dies ist auf den gleichen Kovalenzradius von Aluminium und Gallium zurückzuführen (125 pm), eine Konsequenz der geschlossenen $3d^{10}$ -Schale und der Zunahme der effektiven Kernladung beim Gallium.

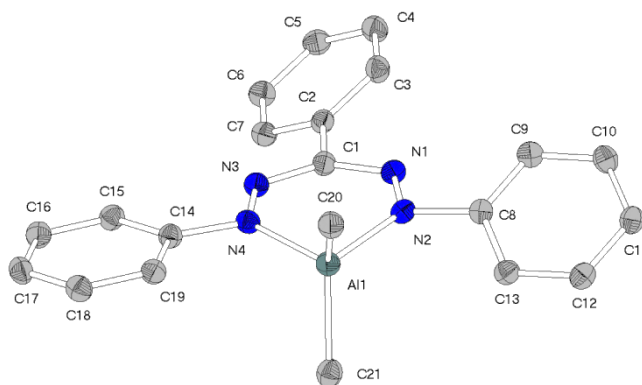


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Al}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**87**). Ausgewählte Bindungslängen: Al1-C20: 1.960(2) Å, Al1-C21: 1.952(3) Å, Al1-N2: 1.938(2) Å, Al1-N4: 1.951(2) Å, C1-C2: 1.489(3) Å, C1-N1: 1.348(2) Å, C1-N3: 1.340(3) Å, N1-N2: 1.317(2) Å, N3-N4: 1.314(2) Å.

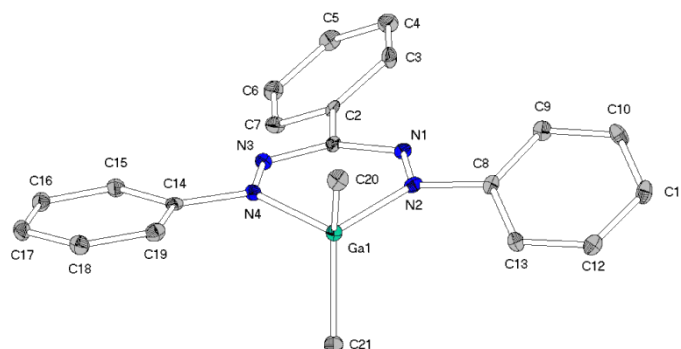


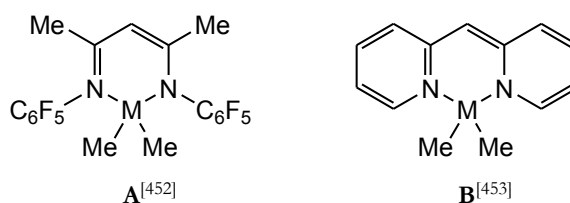
Abbildung 13: Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**88**). Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-C20: 1.966(3) Å, Ga1-C21: 1.962(3) Å, Ga1-N2: 2.001(2) Å, Ga1-N4: 2.010(2) Å, C1-C2: 1.487(4) Å, C1-N1: 1.346(3) Å, C1-N3: 1.343(4) Å, N1-N2: 1.306(3) Å, N3-N4: 1.313(2) Å.

	$[\text{Al}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (84)	$[\text{Ga}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (85)
M-C	1.952(3)/1.960(2) Å	1.962(3)/1.966(3) Å
M-N	1.938(2)/1.951(2) Å	2.001(2)/2.010(2) Å
C-N	1.340(3)/1.348(2) Å	1.343(4)/1.346(3) Å
N-N	1.314(2)/1.317(2) Å	1.306(3)/1.313(2) Å
α	131.13(18)°	131.85(26)°
β	6.07(10)°	6.24(10)°

Tabelle 1: Vergleich relevanter Strukturparameter von **87** und **88**. α : Winkel zwischen den Atomen N2-C3-N4; β : Winkel zwischen den Ebenen N1-M1-N5 und N1-N2-N4-N5.

Die Zentralatome Al1 und Ga1 sind verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben ($C20\text{-M-C21}$: 117.0° ($M = \text{Al1}$) und 121.6° ($M = \text{Ga1}$); $C\text{-M-N}$: $108.8^\circ\text{-}114.6^\circ$ ($M = \text{Al1}$) und $107.4^\circ\text{-}113.8^\circ$ ($M = \text{Ga1}$); N2-M-N4 : 90.7° ($M = \text{Al1}$) und 89.1° ($M = \text{Ga1}$)).

Die Abstände M1-C20/C21 betragen 1.95 Å und 1.96 Å für Al1 bzw. 1.96 Å und 1.97 Å für Ga1, die Abstände M1-N2/N4 liegen mit 1.94 Å und 1.95 Å für Al1 bzw. 2.00 und 2.01 Å für Ga1 im Rahmen der üblichen Abstände (siehe Abbildung 14).^[226c,242d,437-445, 251d,228a,446-453]



M-Me	1.947(3)/1.957(3) Å (M = Al)	1.953(6)/1.959(6) Å (M = Al)
	1.956(5)/1.967(5) Å (M = Ga)	1.947(4)/1.956(4) Å (M = Ga)
M-N	1.917(2)/1.926(2) Å (M = Al)	1.908(4)/1.909(4) Å (M = Al)
	1.987(3)/2.007(3) Å (M = Ga)	1.979(3)/1.983(3) Å (M = Ga)

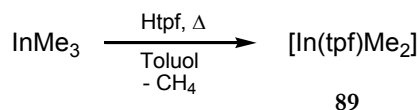
Abbildung 14: Verschiedene Aluminium- und Gallium-Komplexe.^[452,453]

Anhand der Intraligandabstände (N-N: 1.31 Å und 1.32 Å für Al1, 1.31 Å für Ga1; N-C: 1.34 Å und 1.35 Å für Al1 und Ga1) kann die Delokalisierung der negativen Ladung über das NNCNN-Gerüst erkannt werden, da die Bindungslängen zwischen den Werten für Stickstoff-Stickstoff-Einfach- und Doppelbindungen bzw. zwischen den Werten für Stickstoff-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen liegen (C-N: 1.47 Å; C=N: 1.30 Å; N-N: 1.46 Å; N=N: 1.25 Å).^[30]

Die Winkel innerhalb der Heterometallazyklen liegen in dem für sp²-hybridisierte Stickstoffatome typischen Bereich: NNC: 120.4° und 122.2° (Al1), 121.6° und 122.1° (Ga1); deutliche Abweichungen vom idealen 120°-Winkel zeigen die Kohlenstoffatome, die innerhalb des Zyklus liegen und den Phenylsubstituenten tragen. Die Winkel α (Al: 131.1°, Ga: 131.8°) sind auf die großen Kovalenzradien von Aluminium und Gallium (jeweils 125 pm)^[30] zurückzuführen. Dieser Effekt wird in vielen strukturell charakterisierten Komplexen beobachtet (Siehe 1.5). Die Winkel zwischen den Ebenen N2-M-N4 und N4-N3-N2-N1 (β) sind mit 6.1° und 6.2° (Al bzw. Ga) vergleichsweise gering.

Im Festkörper sind keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen festzustellen.

3.4.2 Beschreibung der Verbindung [In(tpf)Me₂] (89)



Schema 19: Darstellung von [In(tpf)Me₂] (89).

Die blaue Verbindung [In(tpf)Me₂] (89) wurde durch Reaktion von einem Äquivalent Htpf (86) mit einem Äquivalent InMe₃ in Toluol bei 60°C erhalten. Sie ist sehr gut in aromatischen Lösungsmitteln und mäßig gut in aliphatischen und etherischen Lösungsmitteln löslich. Die Existenz der Verbindung [In(tpf)Me₂] konnte durch Elementaranalyse und hochaufgelöste EI-Massenspektrometrie zweifelsfrei belegt werden. Der Komplex zeigt eine stärkere Luftempfindlichkeit als die analogen Verbindungen der leichteren Homologen: Während [Al(tpf)Me₂] und [Ga(tpf)Me₂] unbegrenzt in SCHLENK-Rohren bei Raumtemperatur aufbewahrt werden können, zeigen Proben von [In(tpf)Me₂], die nicht in einer *Glove-Box* gelagert werden, innerhalb weniger Tage an den Schliffansätzen der SCHLENK-Kolben rote Feststoffe, d. h. freies Triphenylformazan.

Diese Verbindung entzog sich bisher der Kristallstrukturanalyse, da sie dazu neigt, aus gesättigten Lösungen amorph auszufallen und bei der Isolierung als eine farblackähnliche Substanz anzufallen. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindung zeigen deutliche Unterschiede zu denjenigen der Verbindungen [Al(tpf)Me₂] und [Ga(tpf)Me₂]: Während die in C₆D₆ aufgenommenen Spektren der letztgenannten Komplexe das erwartete Muster für eine C₂-symmetrische Verbindung aufweisen,¹⁰⁷ werden für [In(tpf)Me₂] mehr Signale beobachtet. Besonders auffällig ist das Auftreten *zweier* Singulets im Verhältnis von etwa 1:1 im Bereich der Protonen der Dimethylindiumeinheit ([In(tpf)Me₂], ~ 0 ppm), was auf zwei nicht äquivalente Methyleinheiten am Indium hindeutet (siehe Abbildung 15). Werden einer Probe von [In(tpf)Me₂] in C₆D₆ ca. 0.1 mL *d*⁵-Pyridin hinzugefügt, reduziert sich die Anzahl der Signale auf die zu erwartende Anzahl sieben, im Bereich um 0 ppm wird nur noch ein Signal beobachtet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in Lösung ein C₂-symmetrisches Molekül der Formel [In(tpf)Me₂py_n] (n = 1 oder 2) vorliegt, was im Einklang mit den von Indium bevorzugten Koordinationszahlen fünf (n = 1, trigonale Bipyramide oder quadratische Pyramide) bzw. sechs (n = 2, Oktaeder) steht.^[30]

¹⁰⁷ Aufgrund der Spiegelebene durch die Atome M-C20-C21 (M = Al1, Ga1) werden sieben Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet.

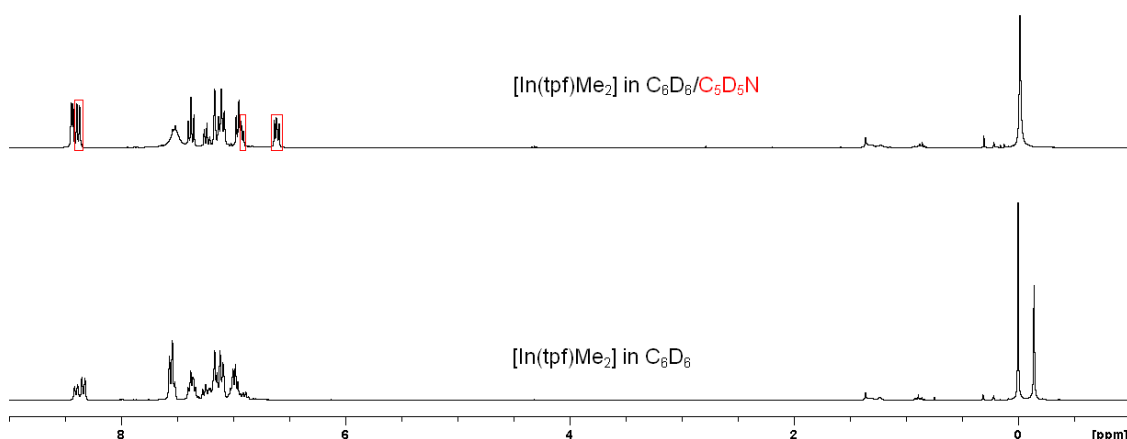
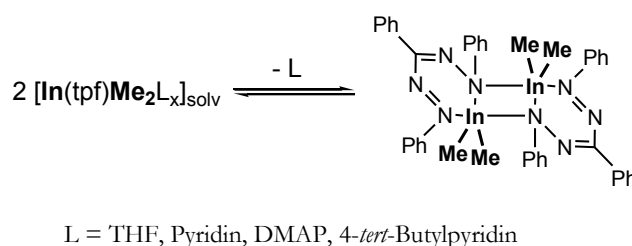


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$. Die Signale des Pyridins sind rot gekennzeichnet. Die Signale bei ca. 0.90 und 1.35 ppm sind auf Reste von Hexan zurückzuführen.

Dieser Befund lässt vermuten, dass $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln und im Feststoff als di- oder oligomere Verbindung vorliegt, vgl. Schema 20.

Diese Aggregation ist möglicherweise dafür verantwortlich, dass es bisher nicht gelungen ist, einkristallines Material zu gewinnen, das für eine Kristallstrukturanalyse geeignet gewesen wäre. Deswegen wurden Versuche durchgeführt, mit verschiedenen Donorliganden wie THF oder Pyridin-Derivaten die Koordinationssphäre an $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ aufzuweiten, um kristallines Material für die Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Jedoch ließen sich auf diesem Wege keine Komplexe der Art $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2\text{L}_x]$ ($\text{L} = \text{THF}$, *DMAP*, 4-*tert*-Butylpyridin, $x = 1$ oder 2) isolieren. Es zeigte sich bei den isolierten Feststoffen, dass die Donorliganden nicht im Molekül verbleiben¹⁰⁸. Möglicherweise ist der anionische Ligand tpf in der koordinierten Form zu basisch, sodass evtl. verbrückende Ligandeneinheiten vorliegen:



Schema 20: Dimerisierung zweier $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ -Einheiten.

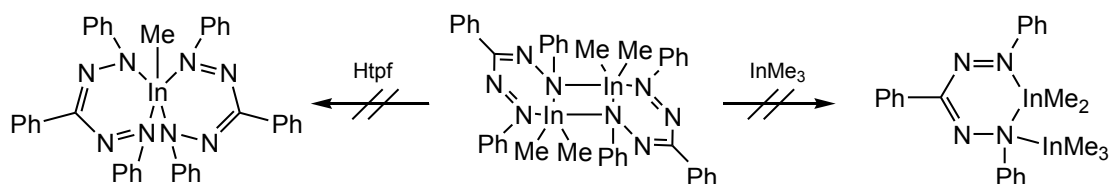
Diese Dimerisierung erklärt den doppelten Signalsatz in den NMR-Spektren, da durch die Symmetrierniedrigung die Spiegelebene bzw. zweizählige Drehachse durch das Indiumatom wegfällt und die beiden Methylgruppen am Indium somit unterschiedliche magnetische Umgebungen aufweisen.

Da die LEWIS-Basizität neutraler Liganden anscheinend nicht ausreicht, um stabile fünf- oder sechsfach koordinierte $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2\text{L}_x]$ -Komplexe zu isolieren, wurden Umsetzungen des Komplexes $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ mit weiteren Äquivalenten Htpf durchgeführt mit dem Ziel, $[\text{In}(\text{tpf})_2\text{Me}]$

¹⁰⁸ Eine ähnliche Beobachtung haben IRVING *et al.* gemacht,^[403] als sie versuchten, Pyridinaddukte von homoleptischen Nickel(II)-Formazan-Komplexen darzustellen und nach Behandeln der Komplexe in siedendem Pyridin nur die solvatreien Verbindungen isolieren konnten.

bzw. $[\text{In}(\text{tpf})_3]$ zu erhalten (vgl. Schema 21). Dies führte jedoch ebenfalls zur Isolierung der vorher beschriebenen lackartigen Substanz. Die Elementaranalyse zeigt, dass die beabsichtigte Einführung eines zweiten tpf-Liganden nicht gelingt und nur die Verbindung der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{InN}_4$ isoliert werden kann.

Da die zu vermutende Di- bzw. Oligomerisierung der $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ -Einheiten auf die hohe LEWIS-Basizität der anionischen tpf-Liganden zurückzuführen ist, wurde $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ mit Trimethylindium InMe_3 umgesetzt, um die verbrückende anionische Amid-Funktionalität zu blockieren und damit für eine weitere Koordination an einer $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ -Einheit unzugänglich zu machen. Das ^1H -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung von $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ und InMe_3 zeigte jedoch nur das Vorliegen beider Verbindungen ohne die Ausbildung eines LEWIS-Säure-Base-Paares und bei Aufarbeitung eines entsprechenden Ansatzes wurde nur der Komplex $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ isoliert.



Schema 21: Versuche der Darstellung monomerer Indium-Formazan-Komplexe.

Teil III: Selenhaltige Komplexe des Galliums

1 Einleitung

1.1 Solarzellen

Um den wachsenden Energiehunger der Industrie und Bevölkerung zu stillen wird viel Aufwand betrieben, neue Energiegewinnungsmethoden zu entwickeln oder bestehende Systeme zu verbessern. Gängige Verfahren wie die Stromerzeugung aus der Verbrennung von Kohle, Öl und Erdgas weisen dabei den Makel auf, dass sie bei begrenzter Rohstoffmenge das Treibhausgas CO₂ freisetzen. In den fünfziger Jahren wurde das Repertoire zur Energiegewinnung durch die Nutzung der Kernenergie erweitert,¹⁰⁹ die, wie die Katastrophen in Tschernobyl und Fukushima zeigen, nur als eine Übergangslösung dienen kann. Mittlerweile werden Milliardenbeträge investiert, um bestehende Systeme zu optimieren: Eine viel versprechende Möglichkeit ist die Photovoltaik, also die Gewinnung von Strom aus Sonnenlicht. Diese hat die Vorteile, dass sie dezentral betrieben werden kann und dass das Sonnenlicht eine nicht versiegende Energiequelle darstellt¹¹⁰ mit einer täglich auf die Erde abgestrahlten Energiemenge, die dem Jahresbedarf der gesamten Menschheit entspricht.^[454]

Die 1883 von CHARLES E. FRITTS erstmals gebaute Solarzelle ist mittlerweile allgegenwärtig. Während die erste Solarzelle noch aus einem Selen-Block mit einer hauchdünnen Goldfolie bestand,^[455] werden heutige Standardsolarzellen aus polykristallinem und ungiftigem Silicium gefertigt und organische Solarzellen sind sogar flexibel genug, um als Kleidungszusatz zu dienen. Das Prinzip der Solar-Zelle ist dabei, trotz vieler Neuerungen, immer noch das gleiche: In einem Halbleiterbauelement werden durch den inneren Photoeffekt Elektronen und so genannte Löcher freigesetzt. Durch das Abführen dieser Ladungen über zwei Elektroden kann ein Strom erzeugt werden. Abbildung 1 verdeutlicht den Mechanismus, der zum Elektronenfluss führt:

¹⁰⁹ 1951: EBR-I, erster Testreaktor zur Stromerzeugung in Idaho; 1954: erster ziviler Reaktor bei Moskau; erstes kernenergiebetriebenes Kriegsschiff der US-Marine (SSN-571); 1961: erster Reaktor in Deutschland (Kahl)

¹¹⁰ Schätzungen gehen davon aus, dass die Sonne in ca. 5 Mrd. Jahren ihren zur Fusion benötigten Wasserstoffvorrat verbraucht haben wird und anschließend zum Roten Riesen expandiert. Ab dem Moment wird irdisches Leben unmöglich sein.

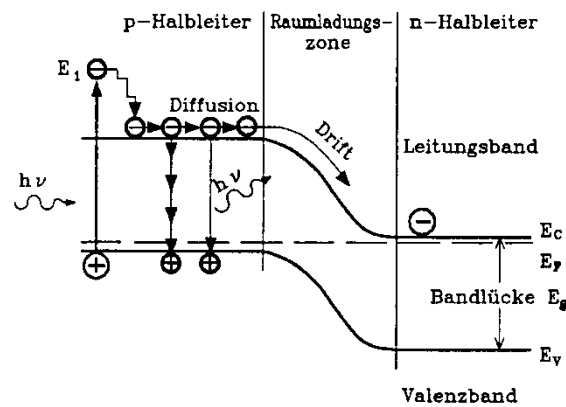


Abbildung 1: Bandstruktur am pn-Übergang eines Halbleiters.^[456]

Wenn ein p- und ein n-dotierter Halbleiter (kurz: p- bzw. n-Halbleiter) kontaktiert werden, diffundieren Elektronen zu einem gewissen Grad vom n-Halbleiter in den p-Halbleiter, wodurch sich eine sogenannte Raumladungszone ausbildet, da der n-Halbleiter nun partiell positiv und der p-Halbleiter partiell negativ geladen ist. Trifft ein Photon auf den p-Halbleiter, wird ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband promoviert, solange das Photon eine Mindestenergie aufweist, die der Bandlücke des p-Halbleiters entspricht. Dieses kann durch Diffusion durch die Raumladungszone in das Valenzband des n-Leiters übergehen. Die beim Zurückkehren des Elektrons vom Leitungs- in das Valenzband freiwerdende Energie kann in Form von elektrischer Energie genutzt werden, wenn das Elektron nicht unter Lichtemission, sondern als Strom durch einen Verbraucher in das Valenzband übergeht. Deswegen werden als n-Halbleiter Materialien mit einer großen Bandlücke verwendet, um einen Rückfall des Elektrons in das Valenzband des n-Halbleiters zu verhindern. Entscheidend für den photoelektrischen Effekt ist das Vorhandensein einer Bandlücke im p-Halbleiter im Bereich des Sonnenlichtspektrums. Das bedeutet, dass das Leitungs- und das Valenzband des vorliegenden Festkörpers eine Energielücke aufweisen müssen, die im Bereich des sichtbaren Lichtes liegt (ca. 350 - 750 nm, entspricht 1.9 - 3.2 eV), sodass die Anregung durch Photonen des Tageslichtes ausreicht, um die Elektron-Loch-Paare zu erzeugen.

Prinzipiell ist jedes halbleitende Material für die Darstellung solcher Solarzellen geeignet. Natürlich spielt die optische Transparenz eine große Rolle, weswegen Solarzellen nicht in beliebiger Schichtdicke dimensioniert werden können. Um den Wirkungsgrad bzw. die Quantenausbeute zu erhöhen, sollten Materialien verwendet werden, die eine direkte Bandlücke aufweisen (Gegensatz: indirekte Bandlücke, engl.: direct/indirect bandgap). Die energetische Lage der Valenz- und Leitungsbander ist nicht isotrop im Kristallverband des Halbleiters. Man spricht von einer direkten Bandlücke, wenn das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes "direkt" übereinander liegen. Bei einer indirekten Bandlücke sind die beiden Extremstellen nicht nur energetisch, sondern auch räumlich voneinander getrennt. Das bedeutet, dass bei Halbleitern mit einer direkten Bandlücke ein höherer Anteil der eingestrahnten Energie genutzt werden kann, während bei Halbleitern mit einer indirekten Bandlücke ein gewisser Teil

der eingestrahlten Energie darauf verwendet werden muss, das zu promovierende Elektron innerhalb des Kristalls zu bewegen.^[457] Den größten Anteil der Absorbermaterialien nimmt Silicium, ein intrinsischer Halbleiter, ein, für spezielle Anwendungen, die eine hohe Leistung erfordern, werden Spezialmaterialien wie III-V-Halbleiter verwendet.^{111[30]}

1.1.1 CIGS-Solarzellen

In neuerer Zeit finden Halbleitermaterialien basierend auf Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen (kurz: CIGS) Verwendung. CIGS ist eine Verbindungsklasse, die die Chalkopyritstruktur (Kupferglanz, CuFeS_2) aufweist. Die einzelnen Elemente sind zumeist nicht in ganzzahligen Verhältnissen zueinander enthalten, sondern in variablen Anteilen, wobei sich für die Anwendung als Solarzelle eine Zusammensetzung als ideal herausgestellt hat, die der Summenformel $\text{Cu}_1\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ entspricht.^[458-459] CIGS bietet zum einen den Vorteil, dass sich die Bandlücke und damit der Bereich des absorbierten Lichtes durch das Verhältnis von Gallium zu Indium bzw. Selen zu Schwefel einstellen lässt.^[459] Zum anderen weist es eine direkte Bandlücke auf, wodurch die effektive Materialdicke von $150\text{ }\mu\text{m}$ für siliciumbasierte Dickschicht-Solarzellen auf $3\text{ }\mu\text{m}$ und weniger reduziert werden kann.¹¹² Das wiederum führt dazu, dass diese CIGS, eingebettet in Polyimid-Matrices,^[459] Anwendung in flexiblen Solarzellen finden können oder Bestandteile sogenannter Tandemsolarzellen sein können: Diese bestehen aus gestapelten Solarzellen, deren einzelne Absorberschichten jeweils einen anderen Wellenlängenbereich absorbieren. Das bringt einen gesteigerten Wirkungsgrad mit sich, da mit mehreren Schichten ein breiteres Spektrum absorbiert werden kann. Ein schematischer Aufbau einer auf CIGS-basierenden Solarzelle ist in Abbildung 2 gezeigt:

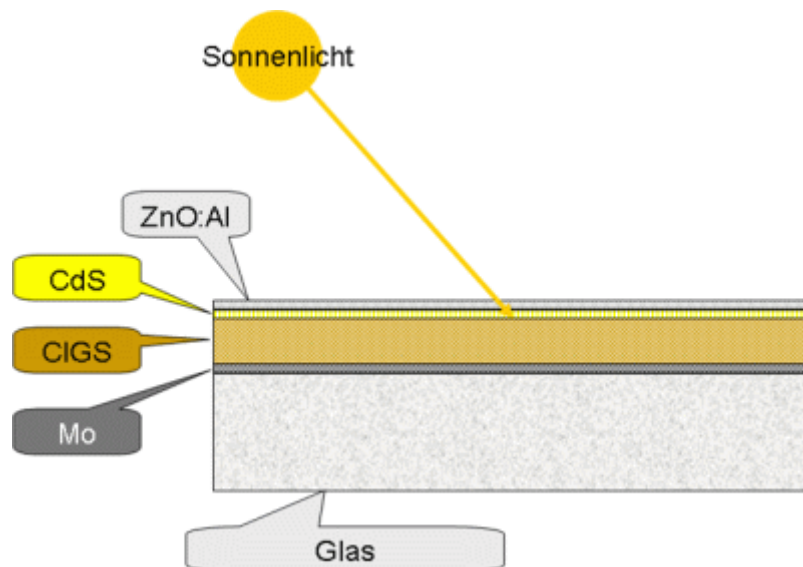


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer CIGS-Solarzelle.^[460]

¹¹¹ In der Elektrotechnik werden Halbleiter, die aus zwei oder mehr Elementen bestehen, entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem benannt: Ein III-V-Halbleiter besteht somit aus einem Element der 3. und der 5. Hauptgruppe wie z. B. Gallium und Arsen.

¹¹² Übergänge vom Valenz- in das Leitungsband sind für indirekte Bandlücken unwahrscheinlicher. Um eine ausreichende Lichtabsorption zu erreichen, wird das Absorbermaterial entsprechend dimensioniert.

Das Fenster (hier: ZnO:Al) ist ein transparentes und elektrisch leitendes Metalloxid. Dieses ist meist hoch n-dotiert (n-Halbleiter) und durch Kontaktieren mit einem metallischen Leiter wird der Elektronenfluss ermöglicht (in Abbildung 2 nicht gezeigt). In der Absorptionsschicht, in diesem Fall CIGS als p-Halbleiter, findet durch den inneren Photoeffekt die Bildung der Elektron-Loch-Paaren statt, die über die leitenden Kontakte abgeführt (Abbildung 2: ZnO:Al - Minus-Pol, Mo - Pluspol) und durch einen Verbraucher geleitet werden. Cadmiumsulfid, das zwischen dem n- und dem p-Leiter liegt, dient dazu, die Leerlaufspannung V_{OC}^{113} zu erhöhen. Dies führt zu einem höheren Wirkungsgrad der Solarzelle.

Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über die bisherigen Wirkungsgrade der verschiedenen Dünnschichtsolarzellentypen:

Absorbermaterial	Wirkungsgrad	V_{OC} / V	$J_{SC} / \frac{mA}{cm^2}^{114}$
DSSC ^{115,[461]}	10.9 ± 0.3	0.736	21.7
a-Si/nc-Si/nc-Si ¹¹⁶	12.4 ± 0.7	1.936	8.96
Si monokristallin	19.1 ± 0.4	0.650	37.8
CIGS	19.6 ± 0.6	0.713	34.8
GaAs	28.1 ± 0.8	1.111	29.4

Tabelle 1: Gegenüberstellung der verschiedenen Solarzellentypen und deren technischer Daten.^[462]

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass CIGS-Zellen mittlerweile einen Wirkungsgrad aufweisen, der mit den besten siliciumbasierten Solarzellen konkurrieren kann, und Arbeiten von CHIRILA *et al.* haben gezeigt, dass CIGS-Zellen auf flexiblen Materialien wie Polyimid-Folien einen vergleichbaren Wirkungsgrad aufweisen können.^[459]

Theoretische Rechnungen gehen davon aus, dass mit einzelnen Solarzellmodulen auf Basis von CIGS Wirkungsgrade von bis zu 30 % möglich sind.^[463]

1.1.2 Herstellung von CIGS-Modulen^[464-467]

Die Absorberschichten der CIGS-Solarzellen werden heutzutage auf zwei prinzipiell unterschiedliche Wege dargestellt: Zum einen werden vakuumbasierte Abscheidungsverfahren angewendet wie die Kokondensation^[31,468-472] von Kupfer, Gallium, Indium und Selen oder CVD molekularer Vorstufen. Demgegenüber stehen lösungsmittelbasierte Abscheidungsverfahren wie z. B. Spray-Pyrolyse oder Ink-Jet-Technologien. Allen Verfahren gemein ist die zweistufige Prozessführung, bei der in der ersten Stufe die einzelnen Bestandteile der Absorberschicht auf

¹¹³ Die Klemmspannung oder auch Leerlaufspannung V_{OC} ist die Spannung, die zwischen Plus- und Minuspol bei einer bestimmten eingestrahnten Lichtintensität herrscht.

¹¹⁴ J_{SC} : Kurzschlussstromdichte ist der Strom, der beim direkten Verbinden von Plus- und Minuspol fließt.

¹¹⁵ DSSC (engl., dye-sensitized solar cells) sind Solarzellen, deren Absorptionsschicht aus einem organischen Farbstoff als Sensitizer, z. B. immobilisiert auf einer mit Titandioxid beschichteten Elektrode, bestehen.

¹¹⁶ a-Si und nc-Si steht für amorphes und nanokristallines Silicium. Hier handelt es sich um eine Tandem-Zelle mit mehreren Absorberschichten, was auch die vergleichsweise hohe Leerlaufspannung erklärt.

das Substrat aufgebracht werden und im zweiten Schritt durch Tempern bei Temperaturen um 500°C die abgeschiedenen Schichten kristallisiert werden. Häufig wird ein zusätzlicher Selenierungsschritt der Schicht mit elementarem Selen oder Selenwasserstoff benötigt.

Bei der Cokondensation werden alle Bestandteile (Cu, Ga, In, Se) separat im Hochvakuum in die Gasphase gebracht und die Gasströme anschließend über dem Substrat vereinigt, sodass in der Gasphase die Bildung der Chalkopyrit-Struktur erfolgt. Durch Feineinstellung der einzelnen Komponentenströme kann die Stöchiometrie beeinflusst werden. Diese Methode liefert sehr gleichmäßige und effiziente Absorberschichten, allerdings ist sie in der Möglichkeit zur großflächigen CIGS-Darstellung eingeschränkt, sodass sie vor allem im Labormaßstab verwendet wird und der Grundlagenforschung dient.

Eine ähnliche Variante ist die sequentielle Abscheidung der Bestandteile durch aufeinanderfolgende Kondensationsreaktionen von Kupfer, Gallium und Indium in einer Selenwasserstoffatmosphäre oder Kathodenzerstäubung von Kupfer, Gallium, Indium und Selen oder Kathodenzerstäubung eines bereits auf anderem Wege dargestellten CIGS-Blocks.^[473] Auch diese Varianten sind für großtechnische Anwendungen aufgrund der geringen Durchsatzrate nicht profitabel.

Als Nicht-Vakuum-Varianten der Darstellung von CIGS-Bauteilen werden Techniken wie Spraypyrolyse, Spray-CVD, Elektrodeposition^[474] sowie nasschemische Direktverfahren verwandt. Den Verfahren gemein ist das Lösen bzw. Suspendieren molekularer Präkursoren in einem Lösungsmittel¹¹⁷ und anschließendem Aufbringen der Lösung/Suspension auf dem Substrat, wo die Thermolyse zur CIGS-Schicht erfolgt.

Bei den beiden Spray-Verfahren werden die Lösungen/Suspensionen in Form eines Aerosols auf einem erhitzten Substrat aufgebracht, wobei sich die Pyrolyse von der CVD dadurch unterscheidet, dass bei der Pyrolyse das Lösungsmittel verdampft, nachdem die Lösung auf dem Substrat aufgebracht ist, während bei der Spray-CVD das Lösungsmittel noch vor dem Kontakt mit dem Substrat vollständig verdampft ist. Nachteile dieser Varianten sind einerseits die Entsorgung von in der Gasphase verbleibender Edukten, die zumeist längere Depositionszeit und die vergleichsweise geringe Phasenreinheit gepaart mit Verunreinigungen durch verbleibende Präkursor- oder Lösungsmittelmoleküle.

Die Elektrodeposition kann als Elektrolyse einer Lösung aller für die CIGS-Zelle relevanten Bestandteile verstanden werden. Elektrodeposition ist ein allgemeines industrielles Verfahren, allerdings gestaltet sich die einheitliche Abscheidung eines quaternären Gemisches als äußerst anspruchsvoll.

Als nasschemische Direktverfahren werden im Gegensatz dazu die Darstellungsmethoden bezeichnet, die auf dem Aufbringen einer Lösung oder einer Suspension der CIGS-Bestandteile

¹¹⁷ Es sind auch nasschemische Verfahren beschrieben worden, in denen anorganische Salze der Elemente Kupfer, Indium und Selen verwendet wurden.^[475]

auf dem Substrat beruhen. Anschließende thermische Behandlung, häufig unter Selenwasserstoff-Atmosphäre, führt zum CIGS-Bauteil. Diese Variante ist die atomökonomischste, da bei optimierter Prozessführung die Verluste minimiert werden, während gleichzeitig die Formgebung der gewünschten Schicht durch einfache mechanische Vorgänge wie Druck-Verfahren oder Walzen erfolgen kann.

Für einen tieferen Einblick in die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von CIGS-Bauteilen sei auf die Literatur verwiesen.^[464-467]

1.1.3 Galliumselenid^[476,477]

Gallium und Selen werden abgesehen von der Produktion von CIGS-Zellen auch für die Darstellung von Galliumseleniden verwendet. Von dieser Substanzklasse gibt es Verbindungen mit unterschiedlichen Gallium-Selen-Verhältnissen und von diesen wiederum verschiedene Modifikationen. So wurden bisher Selenide des zwei- sowie des dreiwertigen Galliums beschrieben. Sie lassen sich als amorphes Material in großen Mengen durch die Vereinigung der Elemente im entsprechenden Verhältnis bei Rotglut darstellen. Als kristalline Verbindung liegt GaSe in hexagonalen Schichten vor, die aus kantenverknüpften trigonalen Prismen der Art $[\text{Se}_3\text{Ga-GaSe}_3]$ bestehen. Die verschiedenen Modifikationen (β -, δ -GaSe: hexagonal; γ -GaSe: rhomboedrisch) unterscheiden sich nur in der Anordnung der Schichten zueinander.^[478] Ga_2Se_3 liegt in der Zinkblende-Struktur vor, bei der ein Drittel der kationischen Plätze unbesetzt sind. Galliumselenide sind attraktive Kandidaten für die Herstellung optoelektronischer Bauteile: GaSe findet unter anderem Verwendung in Lasern als Frequenzverdoppler (second harmonic generation).^[479,480] Seine Anwendung in GaAs-MIS¹¹⁸ als Dielektrikum ist nicht so weit verbreitet wie die des Galliumsulfids, welches unter geeigneten Umständen in der kubischen Modifikation dargestellt werden und aufgrund des geringen Unterschiedes der beiden Kristallgitter von GaS_{kub} und GaAs epitaktisch auf Galliumarsenid abgeschieden werden kann.^[478] Ein verarbeitungstechnisches Problem von GaSe stellt die auf dem Schichtaufbau beruhende bevorzugte Spaltung von Galliumselenid-Kristallen entlang der Kristallebenen dar, was dazu führt, dass das Zuschneiden und Polieren der Kristalle nicht in allen Dimensionen möglich ist.^[479,480] Aus diesem Grund werden Präkursoren gesucht, die in der Lage sind, mit wenig Aufwand defektfreie Galliumselenid-Schichten oder Nanopartikel zu liefern und die es unter Umständen ermöglichen, weitere Modifikationen außer den bisher bekannten hexagonalen bzw. rhomboedrischen zu erhalten.

¹¹⁸ Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (kurz: MIS) gehören zu den Grundlagen halbleiterbasierter Bauelemente wie z. B. Feldeffekttransistoren. Dabei handelt es sich um Strukturen, die aus einem Metallkontakt und einem Halbleiter bestehen. Diese sind räumlich durch eine Isolatorschicht getrennt. Ein Spezialfall ist der Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor, in dem die Isolatorschicht aus einer Metalloxidschicht besteht.

Zwei der Verfahren zur Darstellung von CIGS- bzw. Galliumselenid-Bauteilen, die CVD- und die Ink-Jet-Methode, werden im Folgenden näher erläutert.

1.2 Solarzellen-Fabrikation

1.2.1 Ink-Jet-Verfahren^[481]

Das sogenannte Ink-Jet-Verfahren (deut.: Tintenstrahl-Verfahren) beruht darauf, dass eine Lösung oder eine Suspension einer Verbindung oder eines Präkursors auf ein bestimmtes Substrat aufgebracht wird. Durch thermische Behandlung wird das Lösungsmittel verdampft und hinterlässt nach erneuter thermischer oder chemischer Behandlung die gewünschte Phase in strukturierter Form auf dem Substrat. In diesem Zusammenhang wird auch das Dip- und das Spin-Coating-Verfahren erwähnt: Beide basieren auf dem Aufbringen einer Verbindung oder eines Präkursors in Lösung (bzw. Suspension) auf einem Substrat, jedoch wird hier die Lösung als Film ohne zweidimensionale Strukturierung aufgebracht.

Die Stärken des Ink-Jet-Verfahrens liegen in der hohen Durchsatzrate, der (abgesehen von dem zu entsorgenden Lösungsmittel) vergleichsweise effizienten Nutzung aller chemischen Bestandteile, in der vergleichsweise zu Hochvakuumtechniken wie z. B. CVD oder PVD kostengünstigen Fabrikation und in der Möglichkeit, mittels einfachster Tintenstrahltechnik komplexe zwei- und dreidimensionale Strukturen zu erzeugen.

Die erste Anwendung des Ink-Jet-Verfahrens bei der Darstellung anorganischer Halbleiterbauelementen wurde 1999 von RIDLEY *et al.* beschrieben, in dem sie eine Suspension von Cadmiumselenid-Clustern in Pyridin zwischen die Source- und Drain-Elektrode eines TFT-Bauteils (*engl.* thin-film transistor, Dünnschichttransistor) aufbrachten und nach Behandlung bei erhöhter Temperatur einen Feld-Effekt messen konnten.^[482] Die so hergestellten Transistoren wiesen eine Feld-Effekt-Mobilität von $1\text{--}2\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ auf, was damals noch weit unter den Mobilitäten lag, die man durch mittels chemischer Gasphasenabscheidung dargestellter CdSe-Filmen erreichte. Der Wert lag aber deutlich über den Mobilitäten, die durch Ink-Jet-basierte *organische* Halbleiterbauelemente erreicht wurden.^[483]

Mittlerweile werden CIGS-Bauteile auf ähnliche Weise hergestellt: Auf chemischem Wege werden Nanopartikel aus CIGS dargestellt, in organischen Lösungsmitteln suspendiert und anschließend auf Metallfolien aufgedruckt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Erhitzen sintern die Nanopartikel zu einer einheitlichen Halbleiterschicht zusammen.^[454,484] Die Absorberschicht wird anschließend mit der Pufferzone, zumeist ein II-VI-Halbleiter wie CdS, mittels chemischer Badabscheidung (*engl.*: chemical bath deposition, CBD) beschichtet. Auf dieser Schicht wird durch Kathodenzerstäubung ZnO dotiert mit Aluminium als Fenster und n-Halbleiter abgeschieden. Andere Möglichkeiten zur Herstellung der Absorberschicht basieren auf homogenen Lösungen: So können Kupfer-, Indium- und Galliumsalze im richtigen

Verhältnis zueinander in Wasser gelöst werden. Nach Aufbringen der Lösung auf dem Substrat und Verdampfen des Lösungsmittels, was die Bildung der Mischoxide zur Folge hat, wird die Mischoxidschicht mit einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch zu einer Kupfer-Gallium-Indium-Legierung reduziert und anschließend mit H_2Se behandelt.^[485] Eine andere Variante besteht darin, die einzelnen Bestandteile für eine CIGSS-Zelle (Cu_2S , In_2Se_3 , Ga, S und Se) in Hydrazin zu lösen und die Lösung mit den Elementen im richtigen Verhältnis einzudampfen und bei 500°C die Bildung der Chalkopyrit-analogen Phase zu erreichen.^[486]

1990 stellten NOMURA *et al.* den ersten ternären Präkursor vor, der mindestens drei der benötigten Elemente enthält (Kupfer, Indium, Schwefel).^[487] Die Pyrolyse einer Lösung des bimetalischen Komplexes $[\text{In}^i\text{Bu}_2(\text{S}^n\text{Pr})\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)]$ ¹¹⁹ bei Temperaturen oberhalb von 280°C lieferte quantitativ CuInSe_2 .

1993 stellten HIRPO *et al.* einen weiteren ternären Präkursor vor.^[489] Die molekulare Verbindung $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$ weist Kupfer-Selen- und Indium-Selen-Bindungen auf, was laut HIRPO dazu führen soll, dass die Bildung von phasenreinem CuInSe_2 homogener und auch unter milderer Bedingungen abläuft. Mit TGA, Pulverdiffraktometrie und EI-Massenspektrometrie konnten sie belegen, dass bei einer Zersetzungstemperatur von 260°C aus dem genannten Präkursor CuInSe_2 und die Zerfallsprodukte PPh_3 und Et_2Se entstehen. Aufgrund der hohen Molekularmasse eignet sich der bimetalische Komplex nicht für vakuumbasierte CVD-Prozesse, ist aber für lösungsmittelbasierende Anwendungen wie AACVD oder Ink-Jet-Verfahren geeignet. 1999 konnte dann die Forschergruppe um BUHRO zeigen, dass sich, basierend auf den Vorarbeiten von HIRPO *et al.*, aus dem molekularen Präkursor $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$ durch Spraypyrolyse dünne Schichten von CuInS_2 -Filmen abscheiden lassen.^[490] Für weitere ternäre Einkomponenten-Präkursoren siehe [491, 492].

1.2.2 CVD-Verfahren

Bis heute wurde kein System vorgestellt, das als SSP für CIGS-Bauteile über CVD-Prozesse dienen kann, was vermutlich daran liegt, dass ein Molekül, das alle benötigten Atome beinhaltet zu schwer ist, um es ohne Zersetzung in die Gasphase zu bringen. Darüber hinaus ist es nahezu unmöglich, die in CIGS-Bauteilen benötigten Verhältnisse der Elemente Kupfer, Gallium und Indium in einem einzigen Molekül beizubehalten. Deswegen wird für CVD-Prozesse auf Präkursoren zurückgegriffen, die wenigstens zwei der benötigten vier Elemente in sich tragen. Besonderes Augenmerk in der folgenden kurzen chronologischen Auflistung wird auf Galliumselenid-Präkursoren gelegt, da Galliumselenid unabhängig von der Anwendung für CIGS interessante optoelektronische Eigenschaften aufweist.

¹¹⁹ Der bimetalische Komplex wird durch die Reaktion von $[\text{In}^i\text{Bu}_2(\text{S}^n\text{Pr})]_2$ mit $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_2]$ in Xolyl erhalten. Ein 1:2-Gemisch dieser beiden Komponenten wurde schon 1988 von derselben Forschergruppe in CuInS_2 -Synthesen verwendet,^[488] aber erst 1990 konnte gezeigt werden, dass die beiden Edukte zum Einkomponenten-Präkursor $[\text{In}^i\text{Bu}_2(\text{S}^n\text{Pr})\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)]$ reagieren. Die Struktur des Komplexes ist bisher nicht aufgeklärt worden.

Der allgemeine Ablauf des CVD-Verfahrens ist in Kapitel 1 genauer beschrieben, weswegen hier nur eine kurze chronologisch sortierte Auflistung der bestehenden CVD-Systeme erfolgt.

1992 stellten MACINNES *et al.* durch chemische Gasphasenabscheidung metastabiles kubisches Galliumsulfid (c-GaS) aus dem Einkomponenten-Präkursor $[\text{Ga}^i\text{Bu}(\mu_3\text{-S})]_4$ bei Normaldruck und einer Abscheidetemperatur zwischen 380 und 550°C dar. Sie postulierten damals, dass die metastabile kubische Modifikation aufgrund der im Präkursor-Molekül vorzufindenden kubischen Anordnung der Atome Gallium und Schwefel bevorzugt sei.^[493,494] Im Gegensatz dazu wurde mit dem analogen selenbasierten Präkursor $[\text{Ga}^i\text{Bu}(\mu_3\text{-Se})]_4$ unter CVD-Bedingungen die thermodynamisch stabilere hexagonale Galliumselenid-Modifikation (h-GaSe) dargestellt.¹²⁰ Dies ist auf die Zersetzung des Ga_4Se_4 -Clusters und eine Neuordnung der Atome in der Gasphase aufgrund der schwächeren Gallium-Selen-Bindung zurückzuführen.^[250a]

1996 konnte die Forschergruppe um COLE-HAMILTON feststellen, dass die Abscheidung von Galliumseleniden ausgehend von dem einfachsten metallorganischen Galliumderivat Trimethylgallium und verschiedenen Selenderivaten (H_2Se , $^i\text{Pr}_2\text{Se}$ und $^i\text{Bu}_2\text{Se}$) kubisches Ga_2Se_3 liefert.^[495] Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch SCHULZ *et al.*,^[496] als sie cyclopentadienylsubstituierte Heterocubane der Art $[\text{GaCp}^x(\mu\text{-Se})]_4$ ($\text{Cp}^x = \text{C}_5\text{Me}_5$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) in CVD-Prozessen verwendeten. Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen bei Verwendung der entsprechenden alkylsubstituierten Heterocubanen, die hexagonales GaSe bilden.^[496,497]

Die Forschergruppe um O'BRIEN beschäftigte sich mit Selenoderivaten von Carbonsäuren oder Phosphanen als Selen-Donoren: Im Jahre 2002 konnten AFZAAL *et al.* zeigen, dass in AACVD-Verfahren mit Diselenocarbamat-Komplexen von Kupfer, Indium und Gallium CIGS-Zellen dargestellt werden können.^[498] Ein Jahr später stellten PARK *et al.* Dialkylselenophosphorylamide des Galliums und Indiums her und untersuchten die damit darstellbaren Selenid-Schichten. Es wurde kubisches Ga_2Se_3 und hexagonales In_2Se_3 gebildet.^[499] 2006 stellten NGUYEN *et al.* Diselenophosphinat-Komplexe von Gallium, Indium und Kupfer dar und schlugen sie als Präkursoren für die CVD von CIGS-Bauteilen vor.^[500] Bisher sind jedoch keine Untersuchungen in dieser Richtung veröffentlicht worden.

2007 berichteten CHOI *et al.* von der Darstellung phasenreinen CuInGaSe_2 ausgehend von $[\text{Cu}(\text{facac})(3,3\text{-dimethyl-1-buten})]$,¹²¹ $[\text{InMe}_2(\mu\text{-SeMe})]_2$ und $[\text{GaMe}_2(\mu\text{-SeMe})]_2$.^[501]

Einkomponenten-Präkursoren für CVD-Verfahren

Als Element der 13. Hauptgruppe zeigt Gallium in seinen Verbindungen einen ausgeprägten LEWIS-Säure-Charakter. So bilden die Verbindungen GaCl_3 , GaMe_3 und auch GaH_3 stabile Komplexe mit Zwei-Elektronen-Donoren wie z. B. Diethylether oder Chinuclidin (chin). Die Bindung ist dabei so stark, dass die Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{OEt}_2)]$ eine bei 96°C unzersetzt siedende Flüssigkeit^[502] bzw. $[\text{GaH}_3(\text{chin})]$ ein bei vermindertem Druck sublimierbarer Feststoff^[203] darstellt. Deswegen erfordert die Synthese von solvutfreiem Trimethylgallium ausgehend von

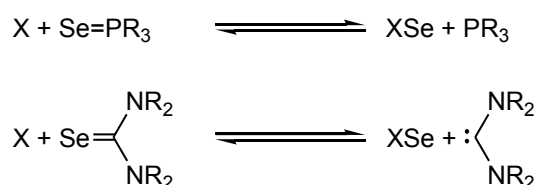
¹²⁰ Bis heute ist keine kubische Modifikation von GaSe beschrieben worden. h-GaSe besteht aus Schichten von über Selen-Atomen verknüpften trigonalen $[\text{Se}_3\text{Ga-GaSe}_3]$ -Prismen, in denen die Galliumatome durch eine Einfachbindung verbunden sind.^[30]

¹²¹ facac = Anion des 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetone (Hfacac).

Grignard-Verbindungen und Galliumtrichlorid die Isolierung des Trimethylgalliumetherates und anschließende thermische Crack-Destillation in einem hochsiedenden Ether, da die Gallium-Sauerstoff-Donorbindung erst bei höheren Temperaturen (ca. 150°C) einer Spaltung unterliegt.

Aufgrund der LEWIS-Acidität von Gallium in der Oxidationsstufe +3 scheint es ein gangbarer Weg zu sein, Trimethylgallium oder Gallan mit Selen-Donorliganden zu komplexieren, die Selen in der Oxidationsstufe -2 enthalten. Durch die Koordination soll die Übertragung eines Selen-Atoms auf das Gallium ermöglicht werden und damit die Darstellung galliumselenidhaltiger Schichten bei niedrigen Temperaturen ermöglicht werden. Dieses Prinzip ist schon bei der Darstellung von h-GaSe-Nanopartikeln aus SePOct_3 und Trimethylgallium angewandt worden, ohne jedoch Intermediate wie z. B. $\text{Me}_3\text{Ga}\cdot\text{SePOct}_3$ zu isolieren oder zu beschreiben.^[503]

In chemischen Reaktionen werden häufig Verbindungen als Selenüberträger gewählt, in denen Selen die Koordinationszahl eins aufweist, so z. B. Trialkylphosphinselenide R_3PSe ,^[203, 503] da das endständige Selenatom leicht zugänglich ist und der phosphororganische Rest als vergleichsweise gute Abgangsgruppe dienen kann unter Bildung von Trialkylphosphinen (vergl. Schema 1).



Schema 1: Prinzip der Selenübertragung mittels Selenophosphoranen und Selenoharnstoff-Derivaten. X ist ein beliebiges Substrat.¹²²

Trialkylphosphinselenide werden schon für die Darstellung von GaSe-,^[503] GeSe-,^[504] SnSe-,^[505] PbSe-,^[506] ZnSe-^[507] und CdSe-Nanokristallen^[508] eingesetzt, wobei die Trialkylphosphinselenide zumeist in einem deutlichen Überschuss eingesetzt werden und die genaue Reaktionskinetik der Bildung der entsprechenden nanokristallinen Selenide unbekannt ist. Selenoharnstoffderivate wurden ebenfalls untersucht, allerdings nur als bidentate Liganden in Form der N-Acyl-Selenoharnstoffe.^[509-511]

Komplexe von Trimethylgallium und einem neutralen Selendonator, die als SSPs für galliumselenidhaltige Bauteile dienen können, sind bisher in der Literatur nicht eingehend untersucht worden.^[512] Der Großteil beschäftigt sich mit der Komplexierung von Galliumtrihalogeniden durch Selenverbindungen (siehe Abbildung 3).^[513,514]

¹²² Dieses Schema soll die Motivation der Erforschung selenhaltiger Gallium-Komplexe für Galliumselenid-Abscheidungen verdeutlichen. Bis heute sind die Übertragungen mittels Selenophosphoranen lückenhaft^[203, 503] und Reaktionen mit Selenoharnstoffen unter Selenübertragung gar nicht beschrieben worden, sodass die angedeutete reversible Reaktion nicht zu streng gesehen werden darf.

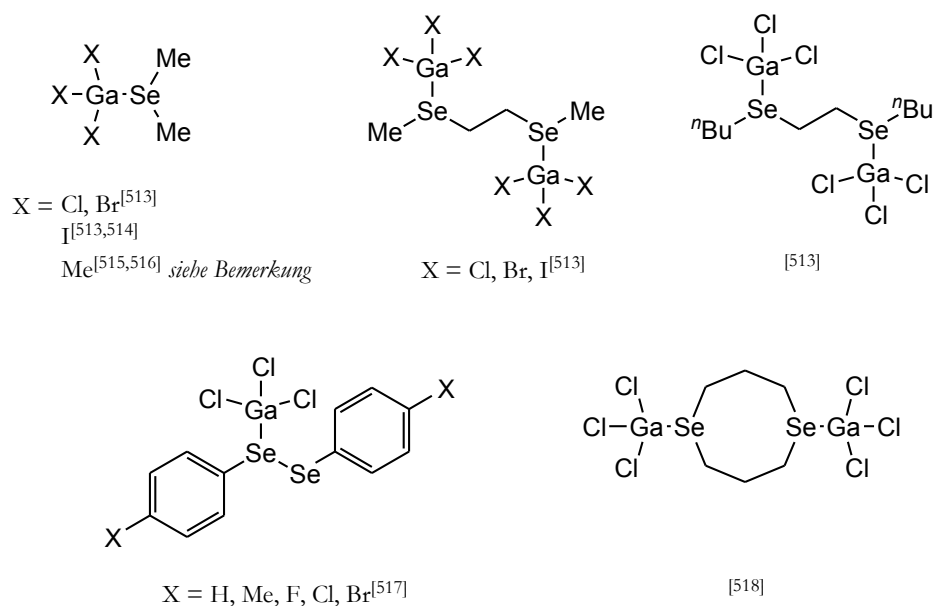
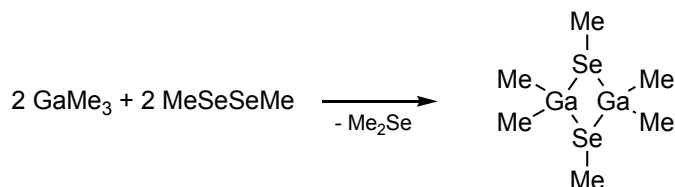


Abbildung 3: Bisher in der Literatur beschriebene Gallium-Komplexe mit einem neutralen Selen-Donorliganden. Alle Komplexe sind strukturell charakterisiert worden *mit Ausnahme des Trimethylgalliumadduktes* $[\text{GaMe}_3(\text{SeMe}_2)]$.^[513-518]

Während Galliumtrichlorid mit Diseleniden unter Komplexbildung reagieren, haben Arbeiten von CHOI *et al.* gezeigt, dass diese mit Trialkylgallanen unter Seleninsertion in die Alkylgallium-Bindung zu $[\text{GaR}_2(\text{SeR})]_2$ reagieren und somit keine reinen Donor-Akzeptorverbindungen von Selen und Gallium erhalten werden (siehe Schema 2).^[501]



Schema 2: Selen-Insertion in eine Gallium-Kohlenstoff-Bindung.^[501]

Bis dato sind keine Komplexe des Trimethylgallans mit selenhaltigen Liganden strukturell charakterisiert oder in isolierter Form als Präkursoren für Galliumselenid eingesetzt worden.

2 Aufgabenstellung

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten war es, Verbindungen zu finden, die als Einkomponenten-Präkursoren zur Darstellung von Galliumselenid- bzw. CIGS-Bauteilen in CVD- oder Ink-Jet-Verfahren geeignet sind. Dabei sollte das mittlerweile weitverbreitete Trimethylgallium sowie Gallan (GaH_3) mit neutralen Selen-Donoren funktionalisiert werden.

Als Liganden sollen die leicht zugänglichen Selenoharnstoffe **90** und **91**, die Trialkylphosphorselenide **92** und **93** sowie das einfachste Dialkylderivat, Dimethylselenid **94**, verwendet werden:

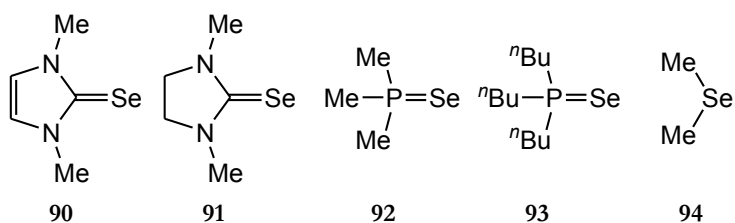
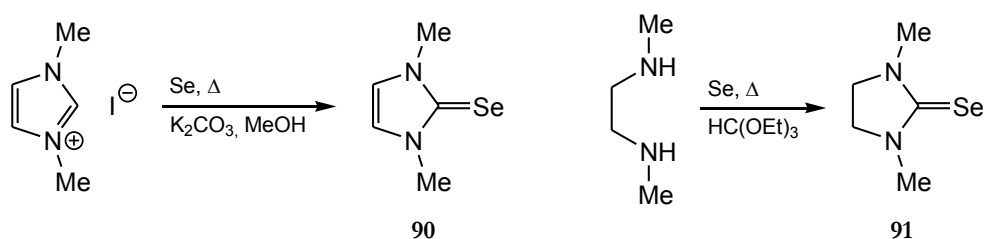


Abbildung 4: Liganden für die Komplexsynthesen.

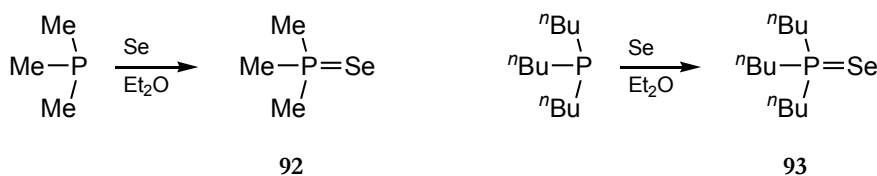
3 Ergebnisse

3.1 Liganden

Die Selenoharnstoffe wurden durch die Reaktion von Imidazolium-Verbindungen mit elementarem Selen in Anwesenheit einer Hilfsbase dargestellt (**90**)^[519] oder durch die Kondensation von Triethylorthoameisensäureester mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin und Selen (**88**)^[520] erhalten. Die Selenophosphorane (**91**, **92**) wurden durch die oxidative Addition von Selen an die entsprechenden Phosphor(III)-Verbindungen dargestellt,^[521] Dimethylselenid wurde kommerziell erworben:

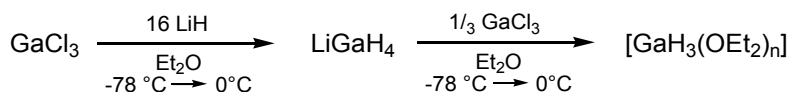


Schema 3: Darstellung der zyklischen Selenoharnstoffe.^[519,520]



Schema 4: Darstellung der Trialkylselenophosphorane.^[521]

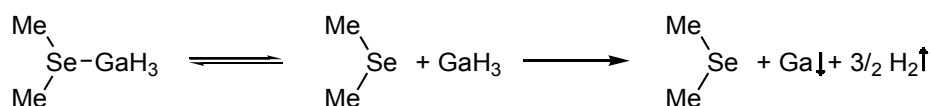
Die Liganden **90-94** wurden in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol für GaMe_3) oder Diethylether (für GaH_3) mit den entsprechenden Gallanen umgesetzt. Besonders bei den Umsetzungen mit Trihydridogallan muss darauf geachtet werden, dass die Galliumverbindung während der Darstellung nicht über 0°C erwärmt wird, da sich sonst durch Wasserstoffeliminierung langsam elementares Gallium bilden kann, welches in autokatalytischen Prozessen die Galliumhydride zu zersetzen vermag.^[159a,b,522] Aus diesem Grunde wurde die etherische Gallanlösung frisch angesetzt und das Gallan *in situ* mit den Liganden umgesetzt (Darstellung des Gallans siehe Schema 5). Untersuchungen von der Gruppe um LORBERTH haben gezeigt, dass bei dieser Syntheseroute von einer ungefähren Ausbeute von 80 % des Gallanetherates bezogen auf die zu Beginn verwendete Menge Galliumtrichlorid ausgegangen werden kann.^[159a,b]



Schema 5: Darstellung von Lithiumgallanat und etherischer Gallan-Lösung.

3.2 Umsetzungen der Selenliganden mit Gallan-Etherat $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)_n]$

Bei den Umsetzungen mit dem Gallan zeigte sich, dass die Liganden **90**, **91** und **94** nicht in der Lage sind, GaH_3 in ausreichendem Maße zu stabilisieren. Bei allen Umsetzungen konnte Reduktion zu elementarem Gallium und NMR-spektroskopisch nur die freien, unkomplexierten Liganden beobachtet werden. Dies lässt sich zum einen durch die geringe Löslichkeit der Selenoharnstoffe in Diethylether erklären: Durch die heterogene Reaktionsführung verbleiben die Edukte in verschiedenen Phasen, sodass das Gallanetherat schneller zerfällt, als es durch Komplexbildung mit den Selenoharnstoffen stabilisiert werden kann. Für das Dimethylselen liegt es vermutlich in der vergleichsweise schwachen LEWIS-Basizität des Selendonors, sodass das im Gleichgewicht vorhandene Gallan im Laufe der Reaktion zu Gallium und Wasserstoff zerfällt (vgl. Schema 6). Die gleiche Beobachtung ist bei der Umsetzung von Gallan mit Dimethylsulfid gemacht worden: Bei dem Versuch, $[\text{GaH}_3(\text{SMe}_2)]$ darzustellen, wurde ein farbloser Feststoff isoliert, der sich beim Erwärmen über 0°C in Dimethylsulfid, Gallium und Wasserstoff zersetzte.^[523]



Schema 6: Zerfallsweg des Gallan-Dimethylselenid-Adduktes.

In den Umsetzungen mit den Selenophosphoranen kommt es dagegen zu Redox-Reaktionen: Aus den Reaktionslösungen der Umsetzungen von $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)_n]$ mit **92** und **93** fallen nach kurzer Zeit aus klarer etherischer Lösung farblose flockige Feststoffe aus. In den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen sind Signale zu erkennen, die den freien Trialkylphosphinen, also den zu den entsprechenden Phosphor-III-Spezies reduzierten Liganden, zugeordnet werden können. ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der isolierten *Feststoffe* sind nicht interpretierbar, was unter anderem daran liegt, dass die Löslichkeit dieser Feststoffe in den üblichen NMR-Lösungsmitteln zu gering ist, um gut aufgelöste Signale zu erhalten. CHN-Analysen zeigen einen schwankenden Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei zu vermuten ist, dass die Proben äußerst luft- und wasserempfindlich sind. Dies kann zu Zersetzungen und somit zu uneinheitlichen Analyseergebnissen führen. EI- und ESI-MS-Spektren geben keinen Aufschluss über das isolierte Produkt: Die einzigen Signale können den Phosphor-III-Spezies oder den verwendeten Lösungsmitteln zugeordnet werden. In IR-Spektren der isolierten Verbindungen kann jedoch eine breite Bande im Bereich von 1870 cm^{-1} beobachtet werden, was ein Hinweis auf eine in der Verbindung vorliegende Gallium-Wasserstoff-Bindung ist. Die Banden zwischen 2955 und 2862 cm^{-1} zeigen das Vorhandensein von C-H-Gruppen auf, die durch im Produkt verbleibende Trialkylphosphine oder koordinierten Ether zu erklären sind.

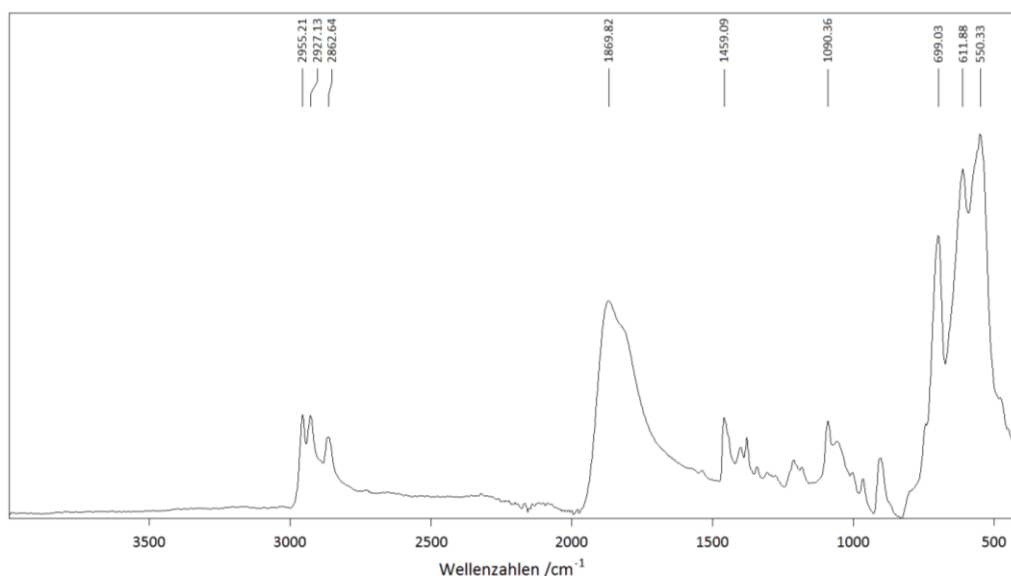
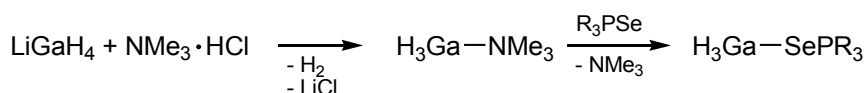


Abbildung 5: IR-Spektrum des Feststoffes, der aus der Reaktion von SePR_3 mit GaH_3 in Diethylether isoliert werden konnte.

Bis dato sind keine weiteren Hinweise über die Zusammensetzung erhalten worden, sodass keine genaueren Aussagen getätigt werden können. Um eventuelle Verunreinigungen¹²³ oder Nebenreaktionen¹²⁴ auszuschließen, erscheint es sinnvoll, die Reaktionsführungen erneut unter Verwendung von verunreinigungsfreien Gallan-Amin-Addukten zu wiederholen, um das Vorliegen eventueller Lithiumhydrid- oder -chlorid-Spezies gänzlich auszuschließen.



Schema 7: Vorgeschlagene Syntheseroute für Gallan-Trialkylphosphinselenid-Komplexe über einen Gallan-Amin-Komplex.

3.3 Umsetzungen der Selenliganden mit Trimethylgallium

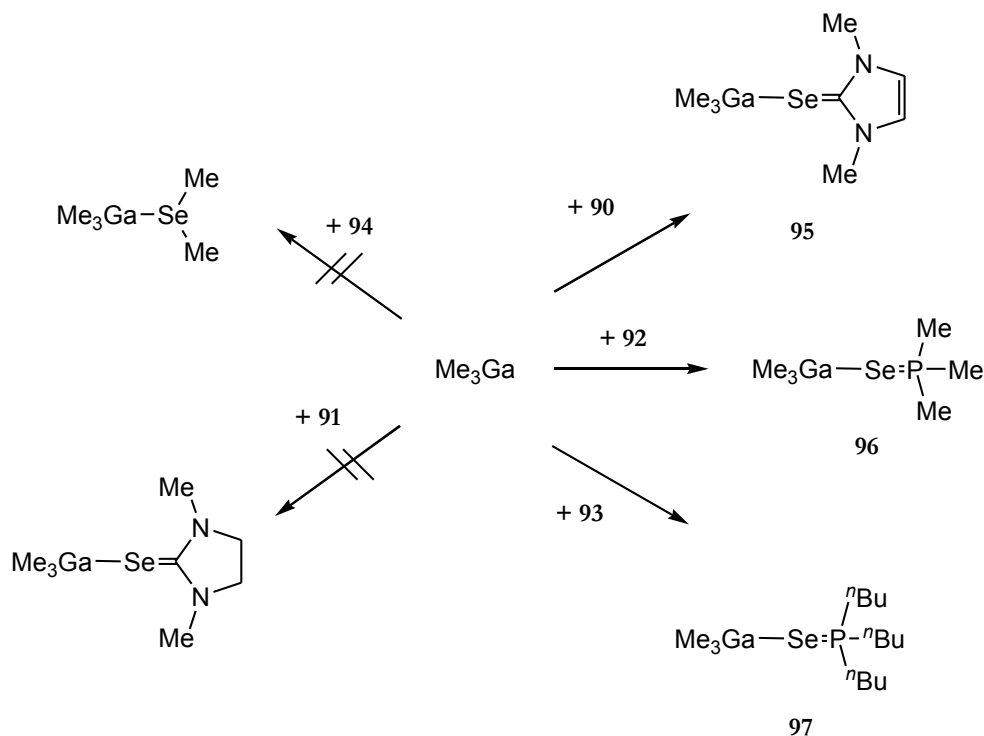
Aus den Umsetzungen von Trimethylgallium mit den Selendonorliganden konnten drei neue Verbindungen gewonnen werden (siehe Schema 8). Mit den Liganden **91** und **94** konnten keine stabilen Komplexe der Art $[\text{GaMe}_3\text{L}]$ ($\text{L} = \mathbf{91}, \mathbf{94}$) isoliert werden.

Die Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SeMe}_2)]$ ist bereits in der Literatur beschrieben worden:^[524] 1951 wurde in einer 1:1-Umsetzung von lösungsmittelfreien Trimethylgallium und Dimethylselenid ein Produkt erhalten, welches allein durch seinen im Vergleich zu GaMe_3 und Me_2Se verminderten Dampfdruck als Addukt identifiziert wurde. In dieser Literaturstelle wurde auch darauf verwiesen, dass das Addukt im Hinblick auf seine Zersetzung in GaMe_3 und Me_2Se nicht stabil

¹²³ Die Synthese des Gallan-Etherates erfolgt durch Reaktion von Galliumtrichlorid mit dem sechszehnfachen Überschuß an LiH und anschließender Kommutierung von LiGaH_4 mit GaCl_3 zu $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)_n]$, siehe Schema 5. Mögliche Verunreinigungen können mitgeschlepptes LiCl , LiH , überschüssiges LiGaH_4 oder gemischte Halogenwasserstoffgallane $\text{GaH}_x\text{Cl}_{3-x}$ sein.

¹²⁴ Da die Gallan-Lösung *in situ* erstellt und der Gehalt nicht titriert wurde, kann es zu Schwankungen und damit zu verschiedenen Verhältnissen von GaH_3 zu R_3PSe kommen.

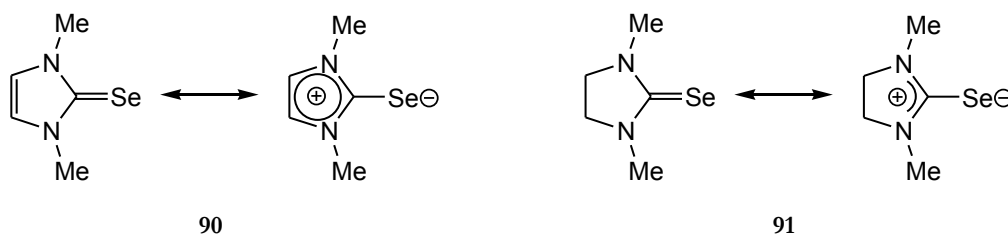
sei, was anhand der großen Trouton-Konstante der Verbindung deutlich gemacht wurde.¹²⁵ Spätere Arbeiten bezüglich des Adduktes $[\text{GaMe}_3(\text{SeMe}_2)]$ befassten sich mit der *in situ* IR- und NMR-Spektroskopie,^[515,516] auch dort wurde erwähnt, dass aufgrund der relativ schwachen Bindung die Isolierung des Adduktes und Charakterisierung der Reinsubstanz nicht sinnvoll sei. Arbeiten am Komplex $[\text{GaCl}_3(\text{SeMe}_2)]$ haben gezeigt, dass dieser Komplex, der aufgrund der erhöhten LEWIS-Acidität des Galliumtrichlorids im Vergleich zum Trimethylgallium eine stärkere Bindung zu LEWIS-Basen wie Selenoether aufweisen sollte, in Lösung labil ist.^[513]



Schema 8: Übersicht über die Reaktionen von Trimethylgallium mit den verschiedenen Selen-Liganden. Die Komplexe **95** bis **97** wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - (ausser **95**), ^{77}Se -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert, von **96** konnte darüber hinaus eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

Im Gegensatz dazu wurde aus dem ungesättigten Selenoharnstoff **90** ein 1:1-Addukt (**95**) erhalten und über ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. **95** ist ein farbloser Feststoff und in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich, weswegen eine vollständige Detektierung aller C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum nur durch Langzeitmessungen möglich ist. Dass die Umsetzung mit dem ungesättigten Selenoharnstoff besser verläuft als mit dem gesättigten (**91**) kann dadurch erklärt werden, dass **90** aufgrund der Ladungsdelokalisation im Ring eine erhöhte negative Partialladung am Selenatom und damit eine erhöhte Donorfähigkeit aufweist.^[519]

¹²⁵ Die Trouton-Konstante ist der Quotient aus der Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt und der Siedetemperatur bei Normaldruck. Hohe Werte deuten auf einen höheren Aggregationsgrad in der kondensierten Phase hin.



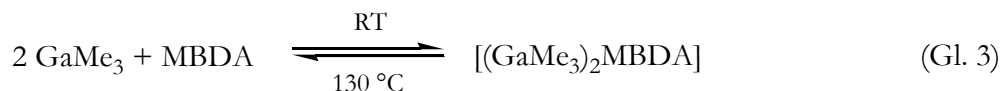
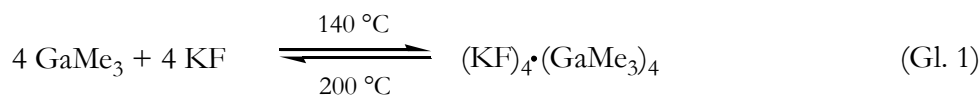
Schema 9: Ladungsdelokalisation in den zyklischen Selenoharnstoffen **90** und **91**.^[519]
Aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung eines aromatischen Systemes ist die zwitterionische Form von **90** energetisch günstiger als die von **91**.

Diese erhöhte Partialladung führt zu einer stärkeren Selen-Gallium-Bindung als beim entsprechenden gesättigten Selenoharnstoff **91**. Dieser Befund ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, dass der Großteil der bisher strukturell charakterisierten zyklischen Thio- und Selenoharnstoff-Komplexe ungesättigter Natur sind, für Gallium sind bis dato nur ungesättigte Thioharnstoffderivate bekannt.^{126,[525]}

Die Verbindung $[\text{GaMe}_3 \cdot \mathbf{91}]$ konnte nicht isoliert werden: Zum einen kann das mit der geringen Löslichkeit des Eduktes **91** erklärt werden, zum anderen mit der im Vergleich zum ungesättigten Selenoharnstoff **90** geringen Donorstärke des Selenatoms: Die zwitterionische Grenzformel von **90** ist energetisch günstiger als die von **91**, was aufgrund der höheren Partialladung am Selenatom zu einer höheren Donorfähigkeit von **90** führt (siehe Schema 9).

Die Umsetzungen mit den Phosphorseleniden **92** und **93** führten zur Isolierung von 1:1-Addukten mit Trimethylgallium (**96** und **97**). Diese Verbindungen sind Feststoffe (**96**) bzw. Öle (**97**) bei Raumtemperatur. Die Komplexe sind in Kohlenwasserstoffen (**96**: Toluol und Benzol, **97**: Toluol, Benzol, Hexan) löslich und wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR- sowie IR-Spektroskopie, darüber hinaus durch Elementaranalysen charakterisiert. EI- und ESI-MS-Spektren ergaben keine Molekülionenpeaks, einzige erkennbare Fragmente rührten von den Phosphorseleniden und deren Fragmente her. Dies ist ein Beleg für die labile Gallium-Selen-Bindung.^[250a] In einem Fall konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Beide Addukte (**96** und **97**) sind thermisch labil und setzen bei erhöhter Temperatur (über 60°C) Trimethylgallium frei, was im Falle des Trimethylphosphinselenid-Adduktes einmal zur Isolierung des freien Liganden **90** geführt hat. Somit eignen sich diese Liganden unter Umständen dazu, hochreines Trimethylgallium darzustellen, indem die Addukte isoliert und anschließend thermisch zersetzt werden. Ähnliche Reinigungsverfahren werden schon für das in der Halbleiterindustrie verwendete Trimethylgallium verwendet (siehe Gleichung 1-3).^[526-528]

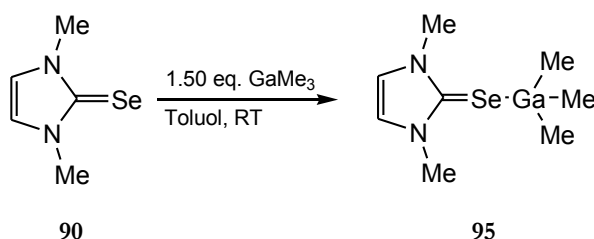
¹²⁶ Eine Literaturrecherche in der CAMBRIDGE CRYSTAL DATA BASE vom 22.11.2011 ergab sechs Beispiele für cyclische ungesättigte Thioharnstoff-Komplexe mit Gallium, von cyclischen gesättigten sowie von Selenoharnstoffen sind keine Beispiele bekannt. Die Gesamtzahl cyclischer Thioharnstoff-Komplexen beträgt 65 bzw. 17 (ungesättigt zu gesättigt), von cyclischen Selenoharnstoffen sind 24 bzw. 1 (ungesättigt zu gesättigt) Komplexe bekannt.



Allen Reinigungsverfahren ist gemein, dass bei tiefen Temperaturen ein Addukt aus Trimethylgallium und einem schwerflüchtigen Donormolekül oder –atom gebildet wird.^[529-531] Das Addukt kann anschließend durch Trocknung im Hochvakuum unterhalb des Zersetzungspunktes gereinigt und durch stärkeres Erhitzen wieder in Trimethylgallium und den schwerflüchtigen Liganden gespalten werden.¹²⁷

Im Folgenden werden die Verbindungen **95**, **96** und **97** eingehender beschrieben.

3.3.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (**95**)



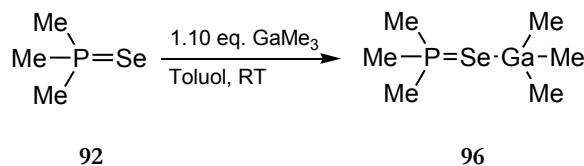
Schema 10: Darstellung von $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (**95**).

Die Umsetzung von $\text{SeC}(\text{NMeCH})_2$ (**90**) mit einem Überschuss Trimethylgallium liefert den farblosen Komplex $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (**95**). Dieser wurde durch ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMR- sowie IR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse charakterisiert. **95** ist schwerlöslich in den gängigen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol, Benzol, Dichlormethan und Diethylether und zeigt damit ein ähnliches Lösungsverhalten wie das Edukt $\text{SeC}(\text{NMeCH})_2$. Da **95** empfindlich auf Wärme reagiert wie auch die Trialkylphosphinselenido-Komplexen **96** und **97**, muss das Edukt feinverteilt¹²⁸ im Lösungsmittel suspendiert vorliegen und mit einem deutlichen Überschuss von Trimethylgallium umgesetzt werden, da eine spätere Aufreinigung durch Extraktion des unkoordinierten Selenoharnstoffes oder durch Umkristallisation aus einem beliebigen heißen Lösungsmittel nicht möglich ist.

¹²⁷ Die Reaktion dargestellt in Gleichung 1 liefert ein Heterocuban, bei dem die Ecken von Kalium- und Fluoridionen besetzt sind. Jedes Fluor-Atom bildet eine weitere Bindung zu einem Trimethylgallium-Molekül aus. MBDA: 4,4'-Methylenbis(*N,N*-dimethylanilin).

¹²⁸ Bei der Darstellung des Eduktes $\text{SeC}(\text{NMeCH})_2$ fällt der Selenoharnstoff als kristalliner Feststoff an, der nach Möglichkeit fein gemörsert wird, um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten.

3.3.2 Beschreibung der Verbindung [GaMe₃(SePMe₃)] (**96**)



Schema 11: Darstellung von [GaMe₃(SePMe₃)] (**96**).

Der Komplex **96** konnte durch Reaktion von Trimethylphosphinselenid (**92**) mit einem leichten Überschuss an Trimethylgallium in Toluol erhalten werden. Die Verbindung ist in reiner Form bei Raumtemperatur ein farbloser kristalliner Feststoff, der sich nur schwer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löst, jedoch eine sehr gute Löslichkeit in aromatischen Solventien aufweist. Beim Erwärmen im dynamischen Vakuum sowie beim Erhitzen einer Suspension in Hexan wird das Trimethylgallium freigesetzt¹²⁹ und es bleibt das Edukt **92** zurück. Diese Tatsache ist in zweierlei Hinsicht interessant: Zum einen wurde erwartet, dass Trimethylgallium als eine in unkomplexierter Form weiche 6-Valenzelektronenspezies eine relativ starke Donor-Akzeptor-Bindung mit dem als weich einzustufenden Trialkylselenophosphoran eingeht, zum anderen ist bekannt, dass aus Trimethylgallium durch Pyrolyse bei mehreren hundert Grad Celsius in Anwesenheit von Trialkylphosphorseleniden h-GaSe gebildet wird.^[503]

Deswegen wurden die erhaltenen analytischen Daten (Schmelz-/Zersetzungspunkt, MS-Spektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Kristallstrukturanalyse) mit dem Augenmerk untersucht, ob sich die Labilität der Gallium-Selen-Bindung in den gemessenen Daten niederschlägt und ob sie intrinsischer Natur oder durch äußere Einflüsse bedingt ist. Diese Informationen sind im Hinblick auf die potentielle Verwendung dieser Verbindung als CVD- oder Ink-Jet-Präkursor wichtig.

Die Verbindung **96** scheint bei 65°C homogen zu schmelzen, wobei sie sich bei höherer Temperatur (ab ca. 100°C) ein farbloser Feststoff bildet, der auf zurückbleibendes Me₃PSe zurückzuführen ist.

Massenspektrometrische Untersuchungen gaben keinen Hinweis auf das Vorliegen einer einheitlichen molekularen Verbindung: Die einzigen identifizierbaren Signale sind auf die dem Komplex zugrundeliegenden Bestandteile Trimethylphosphinselenid und Trimethylgallium zurückzuführen. Das lässt sich damit erklären, dass die Trimethylgallium-Einheit unter ESI-MS-Bedingungen durch Protolyse zerfällt und das Trimethylphosphinselenid freisetzt. Unter EI-MS-Bedingungen wird die labile Gallium-Selen-Bindung gebrochen und es wird in verstärktem Maße die wesentlich leichter flüchtige Komponente Trimethylgallium detektiert.

¹²⁹ Beim Versuch, von dem Komplex **96**, dessen Existenz vorher schon durch sämtliche NMR-Spektroskopie-Methoden belegt war, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Umkristallisieren aus heißem Hexan zu gewinnen, wurde nur das Trimethylphosphinselenid **92** erhalten. Vermutlich zerfällt das Produkt in Umkehrung der Bildungsreaktion wieder in Trimethylgallium und das Edukt **89**, welches anschließend als schwerstlösliche Komponente ausfällt.

Das IR-Spektrum von $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**96**) ist zur Bewertung der Bindungssituation zwischen Phosphor und Selen nicht geeignet, da die Bande, die der $\text{P}=\text{Se}$ -Doppelbindung im Edukt zugeordnet werden kann (434 cm^{-1} , Literaturwert: 436 cm^{-1})^[532], im Produktspektrum aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht mehr eindeutig identifiziert werden kann.

Die ^{31}P -NMR- und ^{77}Se -NMR-Spektren der Verbindung in C_6D_6 zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale der Phosphor- und Selenkerne¹³⁰ als Auswirkung der Komplexierung der $\text{Se}=\text{P}$ -Einheit und dem damit verbundenen Elektronenentzug. Damit einhergehend ist anhand der Abnahme der Kopplungskonstante die Schwächung der Phosphor-Selen-Doppelbindung zu erkennen¹³¹. Diese Abnahme ist bei anderen Triorganylphosphorselenido-Komplexen ebenfalls beobachtet worden und ist schon von DEAN *et al.* als Anzeichen für die Selenkoordination und damit Abnahme der $\text{P}=\text{Se}$ -Bindungsordnung gedeutet worden.^[533] Die Verminderung der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PSe}}$ ist in den bisher veröffentlichten Verbindungen deutlich *größer* als bei $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (vergl. Tabelle 2). Aufgrund der geringen Anzahl an veröffentlichten Phosphor-Selen-Kopplungen in NMR-spektroskopisch untersuchten Trimethylphosphorselenido-Komplexen sind die bisher untersuchten Triphenyl- und Tri-*n*-butylphosphorselenide in folgende Auflistung mit eingeschlossen:

Substanz	CDCl_3	CD_2Cl_2	SO_2	C_6D_6
	$^1J_{\text{PSe}}$	$^1J_{\text{PSe}}$	$^1J_{\text{PSe}}$	$^1J_{\text{PSe}}$
Ph₃PSe	728 Hz ^[534]	730 Hz ^[535]	753 Hz ^[533]	761 Hz ^[536]
Me₃PSe 92		712 Hz ^[537]		712 Hz
<i>n</i>Bu₃PSe 93		693 Hz ^[538]		711 Hz
	$^1J_{\text{PSe}} (\Delta^1J_{\text{PSe}})$	$^1J_{\text{PSe}} (\Delta^1J_{\text{PSe}})$	$^1J_{\text{PSe}} (\Delta^1J_{\text{PSe}})$	$^1J_{\text{PSe}} (\Delta^1J_{\text{PSe}})$
$[\text{Zn}(\text{SePPh}_3)_3][\text{SbF}_6]_2$			537 Hz (216 Hz) ^[533]	
$[\text{AlCl}_3(\text{SePPh}_3)]$		540 Hz (190 Hz) ^[535]		
$[\text{Zn}(\text{SePPh}_3)_4][\text{SbF}_6]_2$			582 Hz (171 Hz) ^[533]	
$[\text{I}_2(\text{SePPh}_3)]$	645 Hz (83 Hz) ^[534]			
$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SePPh}_3)]$	653 Hz (75 Hz) ^[534]			
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{SePMe}_3)][\text{BF}_4]$		549 Hz (163 Hz) ^[537]		
$[\text{CdCl}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		564 Hz (129 Hz) ^[538]		
$[\text{CdBr}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		569 Hz (124 Hz) ^[538]		
$[\text{CdI}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		572 Hz (121 Hz) ^[538]		
$[\text{HgCl}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		551 Hz (142 Hz) ^[538]		
$[\text{HgBr}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		560 Hz (133 Hz) ^[538]		
$[\text{HgI}_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		583 Hz (110 Hz) ^[538]		
$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)_2]$		527 Hz (166 Hz) ^[539]		
$[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$, 96				649 Hz (63 Hz)
$[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$, 97				645 Hz (66 Hz)

Tabelle 2: Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PSe}}$ verschiedener literaturbekannter Komplexe und der Verbindungen Me_3PSe (**92**), $n\text{Bu}_3\text{PSe}$ (**93**), $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**96**) und $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ (**97**). Δ^1J_{PSe} ist die Differenz der Kopplungskonstanten der Neutralverbindung R_3PSe und der entsprechenden Komplexe. Eigene Messwerte sind grau hinterlegt.

¹³⁰ Me_3PSe : $\delta_{\text{P}} = 5.6\text{ ppm}$, $\delta_{\text{Se}} = -244.8\text{ ppm}$; $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$: $\delta_{\text{P}} = 10.6\text{ ppm}$, $\delta_{\text{Se}} = -210.6\text{ ppm}$; gemessen in C_6D_6 .

¹³¹ Me_3PSe : $^1J_{\text{PSe}}$: 711.7 Hz; $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$: $^1J_{\text{PSe}}$: 649.4 Hz

Wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann, liegt die Abnahme der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PSe}}$ für $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ unter den der als weiche und schwache LEWIS-Säuren I_2 bzw. $[\text{W}(\text{CO})_5]$ einzustufenden Komplexbestandteilen und ist deutlich geringer als die der stärkeren LEWIS-Säuren Zn^{2+} , Al^{3+} und $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$. Das zeigt, dass die Gallium-Selen-Bindung in Lösung wesentlich labiler ist als die anderer Selen-Komplexe.

Um weitere Hinweise auf die intrinsische Labilität der Gallium-Selen-Bindung zu finden und um Fremdeinflüsse wie Lösungsmittelleffekte auszuschließen, wurde eine Kristallstrukturanalyse der Verbindung durchgeführt, da sich die labilen Eigenschaften ebenfalls in etwaigen Bindungslängen niederschlagen sollte.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**96**) konnten durch Übersichten einer konzentrierten toluolischen Lösung mit Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

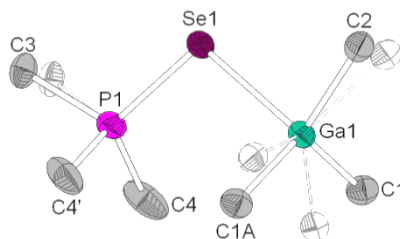


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**96**). Das Molekül $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ liegt auf einer Spiegelebene und ist daher zum Teil fehlgeordnet. Ausgewählte Bindungslängen: Ga1-Se1: 2.632(1) Å, P1-Se1: 2.145(2) Å, Ga1-C1: 2.037(10) Å, Ga1-C1A: 1.99(1) Å, Ga1-C2: 1.985(10) Å, P1-C3: 1.822(9) Å, P1-C4: 1.783(6) Å. Ausgewählte Bindungswinkel: P1-Se1-Ga1: 103.4(1)°, C1-Ga1-Se1: 105.4(3)°, C1A-Ga1-Se1: 104.6(3)°, C2-Ga1-Se1: 95.0(3)°, C3-P1-Se1: 109.1(4)°, C4-P1-C3: 114.0(2)°.

Das Galliumatom ist in diesem Komplex verzerrt tetraedrisch von drei Methylgruppen und dem Selen-Atom des Trimethylselenophosphorans umgeben. Die Abstände der Gallium-Kohlenstoff-Atome liegen dabei zwischen 1.98 und 2.04 Å und der Selen-Galliumabstand beträgt ungewöhnlich große 2.63 Å. Der Selen-Phosphor-Abstand liegt mit 2.14 Å im Bereich einer langen Doppelbindung. Die Winkel um das Phosphoratom herum liegen im Bereich der üblichen Se-P^V-Verbindungen (siehe Abbildung 7).^[540-542]

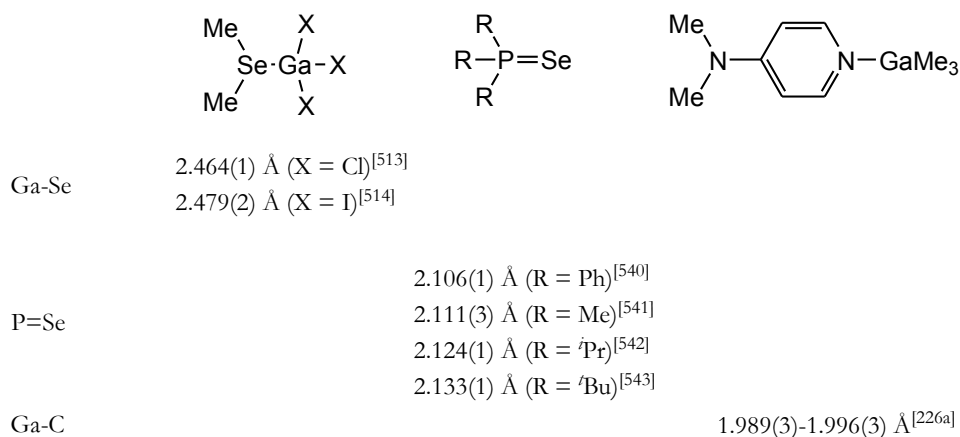
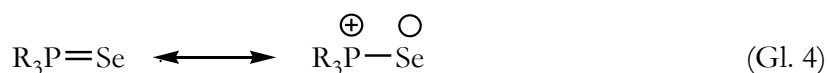


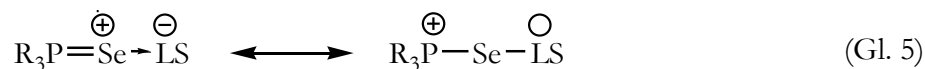
Abbildung 7: Verschiedene Gallium-Komplexe und Selenophosphorane.^[226a,513,514,540-543]

Anhand der erhaltenen Strukturparameter kann eine Abschätzung der LEWIS-Acidität des Trimethylgalliums sowie eine Bewertung der Gallium-Selen-Bindungssituation vorgenommen werden:

Aufgrund der Regel, dass die Elemente der höheren Perioden keine Doppelbindungen ausbilden, können für Trialkylphosphorselenide zwei verschiedene mesomere Fälle unterschieden werden:^[537]



Gleichung 4 zeigt, dass Phosphor(V)selenide sowohl zwitterionische als auch Doppelbindungsanteile besitzen können. Die Doppelbindung kann durch negative Hyperkonjugation vom Selenatom in die σ^* -Orbitale der Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen erklärt werden. Durch Komplexierung einer LEWIS-Säure wird Elektronendichte aus dieser Doppelbindung entzogen, was zu einer Bindungsverlängerung der Phosphor-Selen-Bindung führt, und zwar ist der Effekt umso stärker, je mehr Elektronendichte durch die Komplexierung aus der Phosphor-Selen-Doppelbindung entzogen wird:



Damit einhergehend ist eine Bindungsverkürzung der Phosphor-Kohlenstoffbindungen zu beobachten, da zum einen durch die positive Partialladung des Phosphors die Kohlenstoffatome stärker zum Phosphoratom hingezogen werden und zum anderen durch die Verringerung der Elektronendichte am Selenatom die negative Hyperkonjugation $p_z(\text{Se}) \rightarrow \sigma_{\text{CP}}^*$ verringert wird. Des Weiteren kann eine Winkelaufweitung der Kohlenstoffatome um das Phosphoratom beobachtet werden (*bzw. Winkelverkleinerung zwischen C-P-Se*), da der s-Charakter der bindenden Atomorbitalen zwischen dem Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen steigt bzw. zwischen dem Phosphoratom und dem Selenatom sinkt (BENT'sche Regel).

Diese Vermutungen können beim Vergleich der Bindungsverhältnisse in Phosphor^Vseleniden mit denen in komplexierten Phosphorseleniden bestätigt werden:

Abstände/ Winkel	SePPh ₃ ^[540]	[W(CO) ₅ (SePPh ₃)] ^[534]	[AlCl ₃ (SePPh ₃)] ^[535]
P - Se	2.106 Å	2.168 Å (0.062 Å)	2.182 Å (0.076 Å)
C - P	1.826 Å	1.815 Å (-0.011 Å)	1.797 Å (-0.029 Å)
C - P - C	106.0°	107.0° (1.0°)	108.4° (2.4°)
C - P - Se	113.1°	111.8° (-2.3°)	110.4° (-2.7°)

Tabelle 3: Vergleich der Strukturdaten von SePPh₃ und den darauf beruhenden Komplexen. Angegeben sind die Literaturwerte der betrachteten Bindungen bzw. Winkel. Die Werte in den Klammern geben die Veränderungen der Bindungslängen zwischen Phosphor und Selen sowie Phosphor und Kohlenstoff, und die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen untereinander und den Kohlenstoffatomen und dem Selenatom an.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, vergrößert sich der Abstand zwischen Phosphor und Selen um bis zu 0.08 Å und der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand nimmt um bis zu 0.03 Å ab (jeweils für AlCl₃, der stärksten LEWIS-Base der erwähnten Beispiele). Auch die Bindungswinkel verändern sich entsprechend obiger Vermutung (C - P - C: Zunahme um bis zu 2.4°, C - P - Se: Abnahme um bis zu 2.7°).

Beim Vergleich des Neutramoleküls SePMe₃ mit dem Komplex **96** wird ersichtlich, dass die LEWIS-Acidität des Trimethylgalliums und damit die Doppelbindungsabnahme zwischen Phosphor und Gallium nicht so deutlich ausgeprägt ist:

Abstände/ Winkel	SePMe ₃ (92) ^[541] ,	[GaMe ₃ (SePMe ₃)] (96)
P - Se	2.111(3) Å	2.145 (2) Å
C - P	1.787 (13)/1.784 (16)	1.796 Å (-0.013 Å)
C - P - C	104.86(5)/107.44(6)	114.5° (8.3°)
C - P - Se	112.86(4)/113.28(5)	112.4° (-0.4°)

Tabelle 4: Vergleich der Strukturdaten von SePMe₃ und [GaMe₃(SePMe₃)].

Der Abstand zwischen Phosphor und Selen nimmt um 0.03 Å zu beim Komplexieren des Neutramoleküls SePMe₃ mit GaMe₃, während der Kohlenstoff-Phosphor-Abstand um 0.013 Å abnimmt. Damit ist die Akzeptorfähigkeit des Trimethylgalliums als schwächer einzustufen als der anderen LEWIS-Säuren {W(CO)₅} und AlCl₃.

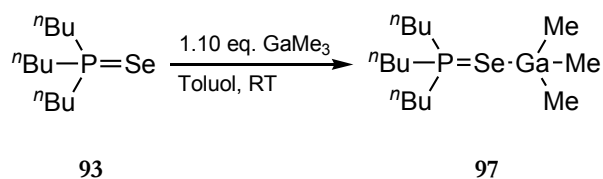
Die starke Winkelvergrößerung zwischen den Kohlenstoffatomen um das Phosphoratom herum bzw. im Vergleich zu den obigen Literaturbeispielen kann zum einen anhand sterischer Gründe erklärt werden: Die Literaturbeispiele beziehen sich alle auf das sperrigere Triphenylphosphinselenid.¹³² Bei einer Winkelvergrößerung kommen die Phenylringe dem jeweiligen Komplexpartner ({W(CO)₅} und AlCl₃) näher, was repulsive Wechselwirkungen mit sich bringt. Zum anderen ist die Gruppenelektro negativität einer Phenylgruppe höher als die einer Methylgruppe, sodass sich die Komplexierung und damit die Erhöhung der Elektro negativität des Phosphoratoms auch bei der schwachen LEWIS-Säure Trimethylgallium

¹³² Die Triphenylphosphinselenid-Komplexe wurden in Ermangelung kristallographisch untersuchter Trimethylphosphinselenide herangezogen.

stärker auf die Strukturparameter auswirkt. Dieser Befund ist jedoch mit Vorsicht zu genießen, da die Kohlenstoffatome, die am Phosphoratom gebunden sind, eine Orientierungsfehlordnung aufweisen, was sich auch in den großen Schwingungsellipsoiden und den vergleichsweise großen Standardabweichungen der die Kohlenstoffatome betreffenden Parameter deutlich macht.

Da jedoch die Bindungssituation zwischen Phosphor und Selen empfindlicher auf Elektronenentzug durch Komplexierung reagiert, kann trotz der vergleichsweise großen Winkelaufweitung Trimethylgallium als eine relativ schwache LEWIS-Säure und damit die Selen-Gallium-Bindung als labile Bindung aufgefasst werden.

3.3.3 Beschreibung der Verbindung $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ (**97**)



Schema 12: Darstellung von $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ **97**.

Die Verbindung **97** wurde aus der Umsetzung von einem Äquivalent SeP^nBu_3 mit einem leichten Überschuss GaMe_3 in Toluol dargestellt. **97** ist durch ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert worden. Wie **96** ist auch **97** bei erhöhter Temperatur zersetzlich: Beim Erhitzen der reinen Substanz im dynamischen Vakuum wird Trimethylgallium freigesetzt, was per ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zu **94** gibt es aber keine Hinweise darauf, dass das Erhitzen einer Lösung in Hexan zum Bindungsbruch zwischen Gallium und Selen führt, was darauf zurückzuführen ist, dass das Tri-*n*-butylphosphinselenid mit Hexan mischbar ist, sodass es nicht wie im Falle des in Hexan schwerlöslichen SePMe_3 durch Phasenseparation aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Sowohl das freie Tri-*n*-butylphosphinselenid **93** als auch der Komplex $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ **97** sind bei Raumtemperatur flüssig und mischen sich mit den gängigen organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, Benzol, Hexan oder Dichlormethan. Die gute Mischbarkeit gepaart mit der thermischen Labilität führen dazu, dass der reine Komplex **97** in schlechteren Ausbeuten als **96** gewonnen wird, da eine Destillation zur Zersetzung führt und beim Auskristallisieren aus Hexan bei -84°C erhebliche Mengen **97** in der Hexanphase verbleiben.

Eine ähnliche NMR-spektroskopische Betrachtung wie für den Trimethylphosphinselenid-Komplex **93** zeigt ebenfalls eine geringe Abnahme der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PSe}}$ von **93** durch Komplexierung von Trimethylgallium mit Tri-*n*-butylphosphinselenid im Vergleich zu literaturbekannten Komplexen:

Δ^1J_{PSe} von **97** liegt im gleichen Bereich wie der entsprechende Wert für **96**, was auf die schwache Gallium-Selen-Bindung hinweist und im Einklang ist mit der geringen thermischen Belastbarkeit von **97** (siehe Tabelle 2).

Teil IV: Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, flüchtige und zersetzliche Verbindungen zu finden, die als Einkomponenten-Präkursoren für CVD-Verfahren verschiedener Materialien wie elementarer Metall- oder Metallnitrid-Schichten dienen können. Als attraktive Kandidaten wurden Komplexe mit Hydrazidin- und Amidrazon-Liganden ausgewählt: Diese Liganden vereinigen Strukturelemente von Amidinat-Liganden und Hydrazinen. Dies soll dazu beitragen, dass davon abgeleitete Komplexe die hohe Flüchtigkeit von amidinatbasierten Verbindungen und die niedrige, durch die schwache N-N-Einfachbindung bedingte, Zersetzungstemperatur von Hydrazido-Komplexen aufweisen.

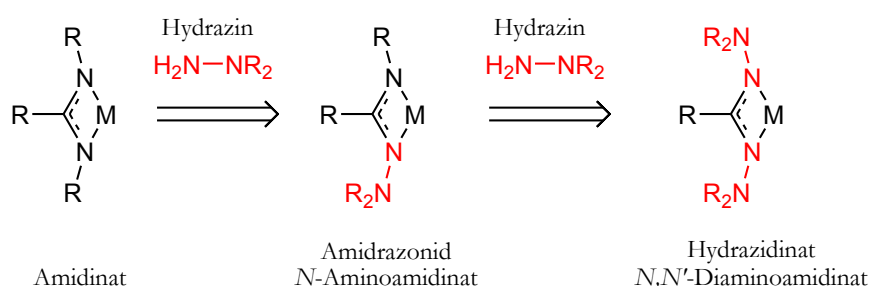


Abbildung 1: Konzept der Kombination von Amidinato- und Hydrazido-Komplexen.

Die zugrundeliegenden Liganden werden als **Amidrazone** und **Hydrazidine** bezeichnet (siehe Abbildung 1). Diese Verbindungen lassen sich als *N*-amino-substituierte Amidine beschreiben. Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden leiten sich vom Acetamidin durch Substitution der NH-Protonen durch Dimethylamino- bzw. Alkylgruppen ab (Abb. 2).

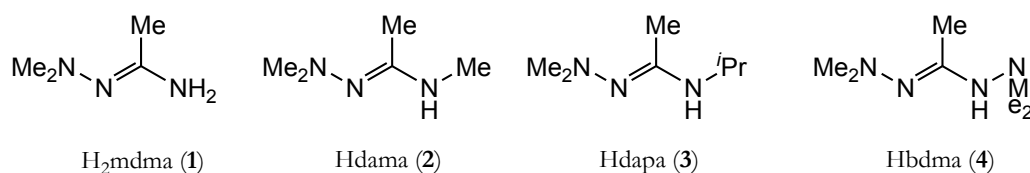


Abbildung 2: Liganden zur Darstellung von Einkomponenten-Präkursoren für CVD-Verfahren. H₂mdma: *N,N*-Dimethylaminoacetamidin; Hdama: *N,N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidin; Hdapa: *N,N*-Dimethylamino-*N'*-iso-propylacetamidin; Hbdma: *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin.

Mit diesen vier Liganden konnten eine Vielzahl neuer Komplexe der Haupt- und Nebengruppenelemente dargestellt werden. Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin (Hbdma, 4), um einen Vergleich zu dem bekannten Liganden *N,N'*-Di-*iso*-propylacetamidin zu schaffen. Dieses Amidin weist eine ähnliche sterische Abschirmung und eine vergleichbare Molmasse auf wie das Hydrazidin Hbdma (Abb. 3):

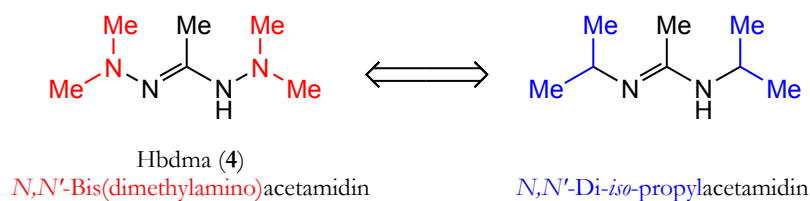


Abbildung 3: Analogie zwischen *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin und *N,N'*-Di-*iso*-propylacetamidin.

Es konnte gezeigt werden, dass der Ligand Hbdma (4) verschiedene Koordinationsmodi realisieren kann, eine Vielfalt, die von der Vergleichsverbindung *N,N'*-Di-*iso*-propylacetamidin naturgemäß nicht gewährleistet werden kann (siehe Abbildung 4).

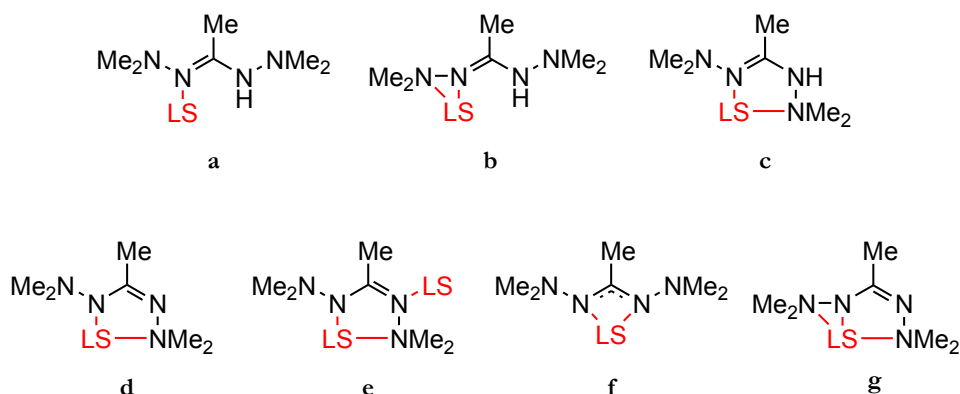
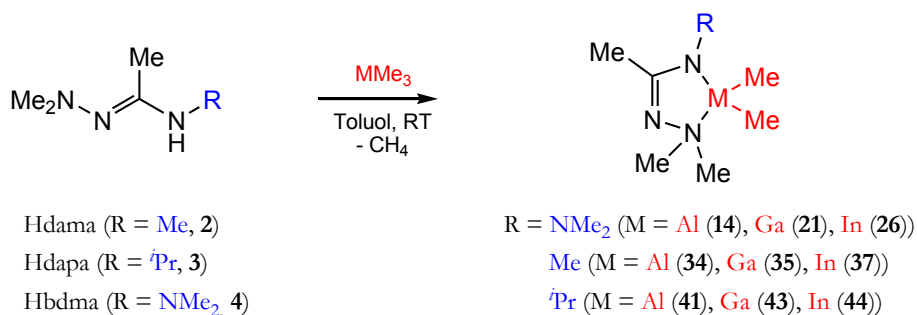


Abbildung 4: Übersicht über die mittels Kristallstrukturanalyse belegten Koordinationsmodi des Liganden Hbdma 4 (a-c) und der deprotonierten Form bdma (d-g). **LS** = LEWIS-Säure.

Aufgrund des großen Stickstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnisses könnten sich die vom Hbdma abgeleiteten Komplexe als Einkomponenten-Präkursoren für nitridbasierte Schichten wie z. B. AlN, GaN oder InN eignen. Gerade für diese Metallnitride werden bisher vor allem die extrem pyrophoren und schwer handhabbaren Alkylverbindungen AlMe₃, GaMe₃ und InMe₃ sowie Ammoniak bzw. Hydrazin verwendet.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der Fokus auf die Gruppe 13-Komplexe der in Abbildung 2 gezeigten Liganden gerichtet. Die Komplexe lassen sich durch die Reaktion dieser Liganden mit verschiedenen Gruppe 13-Verbindungen wie den Alkylen oder Hydriden erhalten (siehe Schema 1-3).



Schema 1: *N*-Dimethylaminoacetamidinat-Komplexe ausgehend von den Trimethylverbindungen der Gruppe 13 (AlMe₃, GaMe₃ und InMe₃).

Die in Schema 1 gezeigten Komplexe lassen sich ohne Ausnahme bei vermindertem Druck (10^{-2} mbar) unzersetzt destillieren bzw. sublimieren. Sie konnten in allen Fällen durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse und hochaufgelöste EI-Massenspektrometrie identifiziert werden. Abbildung 5 zeigt eine Auswahl der durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Komplexe.

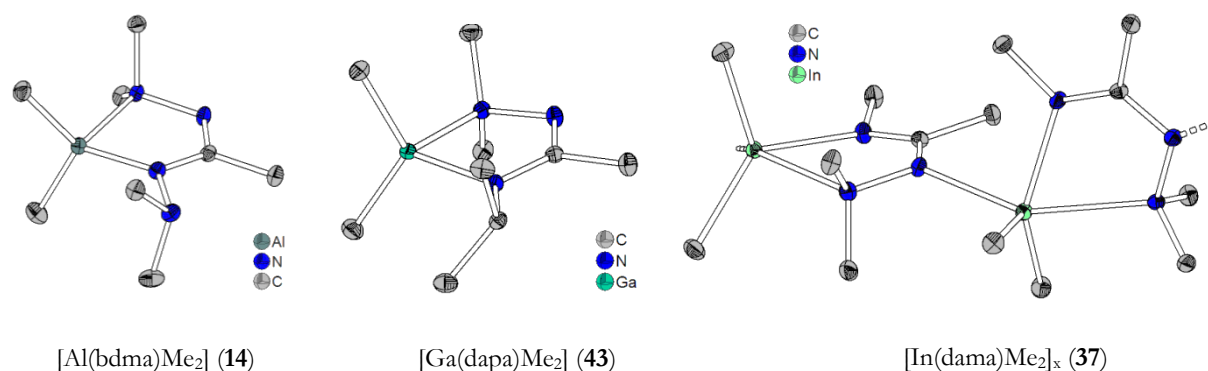
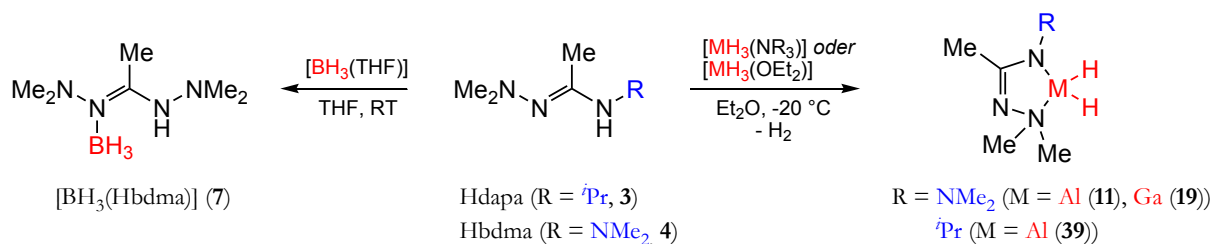


Abbildung 5: $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (14), $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (43) und $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (37).

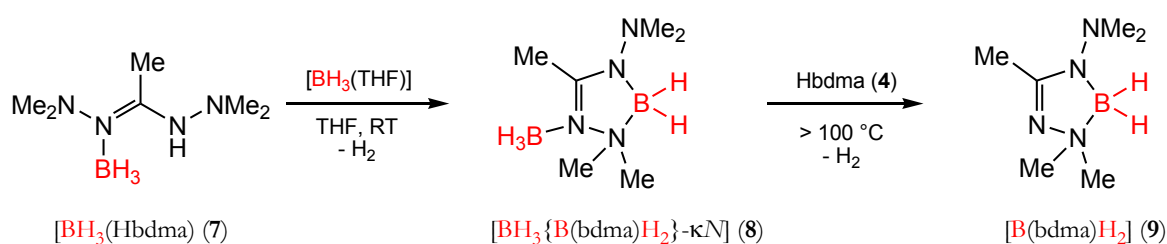
Die in Schema 1 gezeigten Komplexe sind mit Ausnahme von **37** molekulare Verbindungen, wie anhand der Abbildung 5 exemplarisch für die Komplexe $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (14) und $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (43) gezeigt ist. In einem Fall konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Donorfähigkeit der endozyklischen Iminfunktionalität dazu führt, dass sich ein Koordinationspolymer ausbildet (Abbildung 5, $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$, **37**). Die in Schema 1 gezeigten Komplexe zeigen eine hohe **Flüchtigkeit** bei **vermindertem Druck**: Dies gepaart mit dem Umstand, dass die Komplexe deutlich **weniger pyrophor** als die zugrundeliegenden Trimethylverbindungen AlMe_3 , GaMe_3 und InMe_3 sind, macht sie zu vielversprechenden Kandidaten für die CVD von Gruppe 13-Nitriden oder für die Dotierung von III-V-Halbleiter mit Stickstoffatomen.

Wunschkandidaten für CVD-Verfahren sind Verbindungen, die eine begrenzte thermische Stabilität aufweisen und gleichzeitig möglichst wenige bzw. ungiftige Abgase erzeugen. Diese Bedingungen werden von den einfachsten Präkursoren, den **Hydriden**, nur teilweise erfüllt, da die meisten Hydride, gerade der Elemente ab der 3. Periode, thermisch so instabil sind, dass sie häufig schon bei Temperaturen weit unter Raumtemperatur zerfallen. Aus diesem Grund wurden Möglichkeiten gesucht, mit den in Abbildung 2 dargestellten Liganden heteroleptische Hydrido-Komplexe darzustellen und deren thermische Belastbarkeit zu untersuchen. Als Edukte für die Komplexsynthesen dienten sowohl die Amin-Addukte $[\text{AlH}_3(\text{NR}_3)]$ und $[\text{GaH}_3(\text{NR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et) als auch die Etherate $[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)]$, $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ und $[\text{BH}_3(\text{THF})]$. Aus den Umsetzungen mit den Liganden konnten verschiedene Komplexe erhalten werden (siehe Schema 2):



Schema 2: Reaktion der Liganden Hdapa und Hbdma mit Gruppe 13-Hydrid-Komplexen.

Dabei zeigte sich, dass die Hydrid-Liganden in $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ weniger basisch sind als in den schwereren Homologen $[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)]$ und $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$. Bei der 1:1-Umsetzung von $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ mit Hbdma kommt es nur zu dem Addukt $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$. Bor-Komplexe mit dem anionischem bdma-Liganden konnten schließlich durch die in Schema 3 gezeigten Reaktionen erhalten werden.



Schema 3: Reaktion des Liganden Hbdma mit $[\text{BH}_3(\text{THF})]$.

Abbildung 6 zeigt eine Auswahl von Hydrido-Komplexen der Gruppe 13-Elemente Bor, Aluminium und Gallium mit dem Liganden Hbdma:

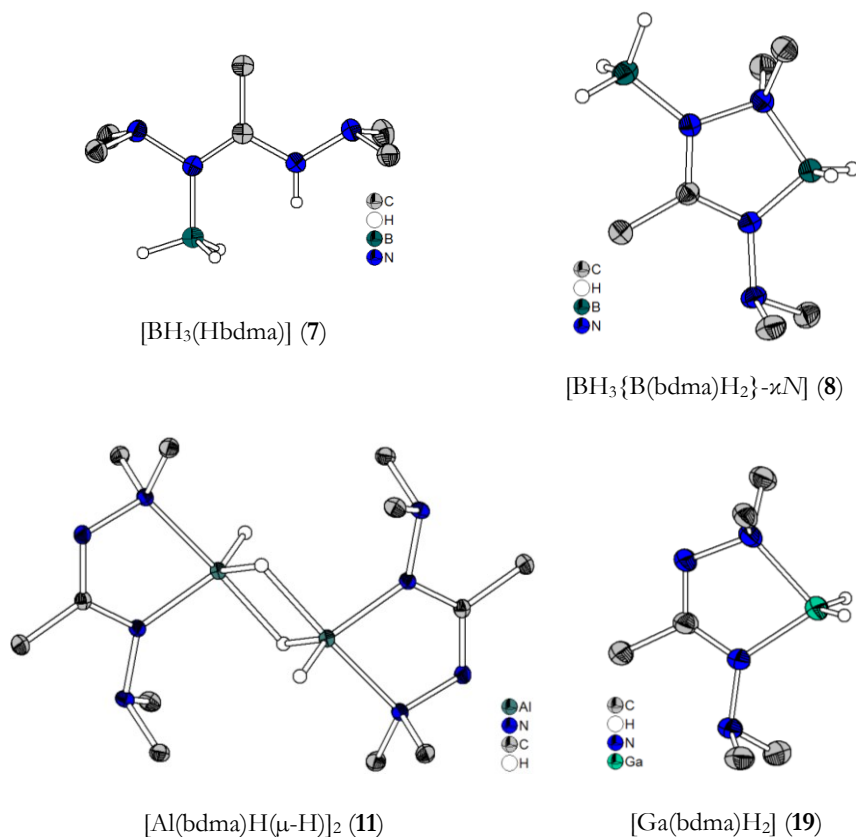


Abbildung 6: Hydrido-Komplexe des Liganden Hbdma mit den Gruppe 13-Elementen Bor, Aluminium und Gallium.

Die in Abbildung 6 dargestellten Komplexe $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (**7**), $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (**8**), $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})_2]$ (**11**) und $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (**19**) lassen sich bei vermindertem Druck unzersetzt sublimieren (**7**, **8**, **11**) bzw. destillieren (**19**). Somit zeigt der Komplex **19** eine für Gallium-Hydrido-Komplexe ungewöhnliche thermische Stabilität. Die Versuche, analoge Indiumhydrid-Komplexe zu synthetisieren, scheiterten an der Instabilität der Indiumhydride: Es wurde nur die Reduktion und Bildung von elementarem Indium bei Temperaturen oberhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet.

Neben den Hauptgruppennitriden BN, AlN, GaN und InN sind Übergangsmetallnitride wie z. B. TaN oder TiN ebenfalls interessante Materialien für hochspezialisierte Elektronikbauteile. Deswegen wurden verschiedene Komplexe der Nebengruppenelemente dargestellt. Dabei zeigte sich, dass bei den frühen, d^0 -konfigurierten Komplexen der Gruppe 4 und 5 mit dem Liganden bdma mittels Kristallstrukturanalysen ein interessantes Koordinationsmuster zu finden ist. So liegt bdma in dem Komplex $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**) als bisher noch nicht in der Literatur beschriebener $\kappa^3\text{N},\text{N}'\text{N}''$ -koordinierter Chelatligand vor. Dabei koordiniert eine Hydrazin-Einheit η^2 -artig (Abbildung 7, rot markiert), während die andere Hydrazin-Einheit nur über die Dimethylamino-Gruppe an das Kation gebunden ist (blau markiert). Abbildung 7 zeigt die durch Röntgenbeugungsmethoden bestimmte Molekülstruktur. Dieses Strukturmotiv wurde auch in den Komplexen $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**58**), Zr (**62**), Hf (**65**)), $[\text{Ti}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{py}]$ (**59**) sowie $[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**70**) beobachtet:

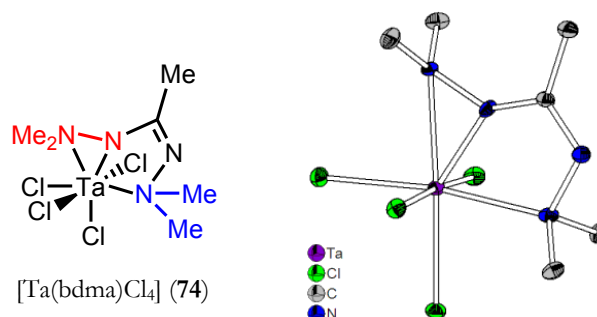


Abbildung 7: Ungewöhnlicher Koordinationsmodus der d^0 -konfigurierten Komplexe am Beispiel des Komplexes $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**).

Neben der oben erwähnten Bindungssituation konnte ein weiterer neuer, bisher in der Literatur nicht beschriebener Koordinationsmodus eines N,N' -bis(diamino)substituierten Amidins durch Röntgenbeugungsmethoden bewiesen werden. Exemplarisch sei dies am Komplex $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (Abbildung 8, **68**) gezeigt. Weitere Beispiele dafür sind die Komplexe $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (**49**), $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**54**) und $[\text{Cr}(\text{bdma})_3]$ (**75**).

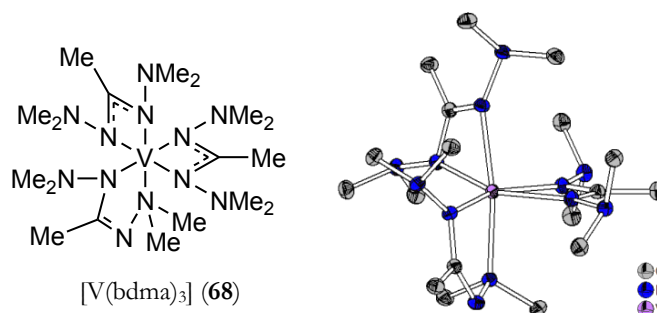


Abbildung 8: N,N' -bis(diamino)amidinat-Koordinations-Modus am Beispiel des Komplexes $[V(bdma)_3]$ (68).

Abgesehen von den homoleptischen Komplexen mit dreiwertigen Kationen wurden die homoleptischen Komplexe der divalenten Kationen der 3d-Reihe ($[M(bdma)_2]$, $M = Mn$ (77), Fe (78), Co (79), Ni (80), Zn (82)) sowie $[Pd(bdma)_2]$ (84) erhalten und im Falle des Eisen-, Cobalt-, Nickel- und Zink-Komplexes durch Röntgenbeugungsmethoden strukturell charakterisiert. Die Verbindungen liegen im Festkörper als verzerrt tetraedrische (78, 79, 82) bzw. tetragonal planare (80) Komplexe in anti-Konfiguration vor. Zwei Vertreter der genannten Verbindungen sind in Abbildung 9 abgebildet:

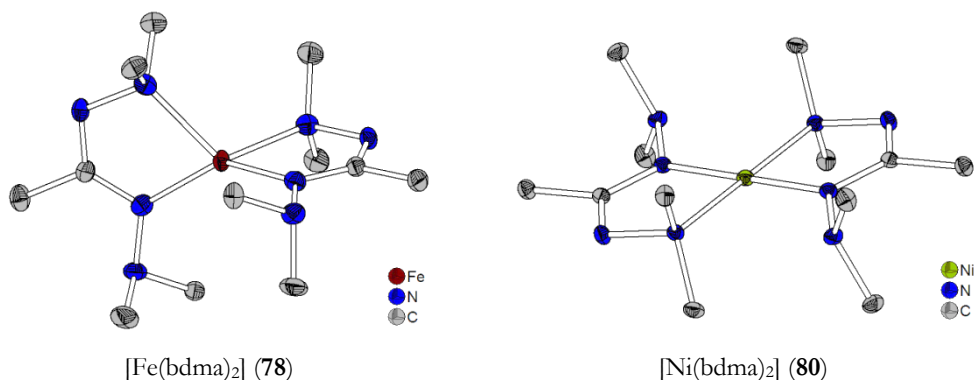


Abbildung 9: Tetraedrischer Komplex $[Fe(bdma)_2]$ (78) und planarer Komplex $[Ni(bdma)_2]$ (80).

Die Vielseitigkeit der Koordinationsmöglichkeiten des Liganden bdma wird beim Vergleich verwandter Komplexe deutlich: In dem Komplex $[Si(bdma)Cl_3]$ (49) liegt der Ligand amidinartig gebunden vor, während er im Komplex $[Ge(bdma)Cl_3]$ (51) in 1,4-Koordination vorliegt, was auf den größeren Ionenradius des Ge^{4+} -Kations zurückzuführen ist (Abbildung 10).

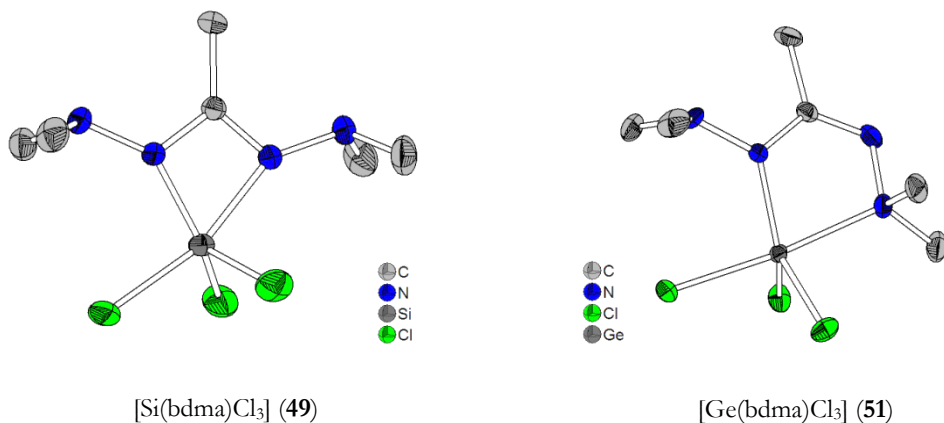


Abbildung 10: [Si(bdma)Cl₃] (49) und [Ge(bdma)Cl₃] (51).

Doch auch bei gleichen Ionenradien können verschiedene Koordinationsmodi auftreten, wie die Beispiele [Sn(bdma)₂Cl₂] (54) und [Hf(bdma)₂Cl₂] (65) eindrucksvoll zeigen (Abb. 11). Grund hierfür ist die leere d-Schale des Hafnium(VI)-Kations, das den Elektronenmangel durch die η^2 -gebundenen Hydrazin-Einheiten ausgleicht.

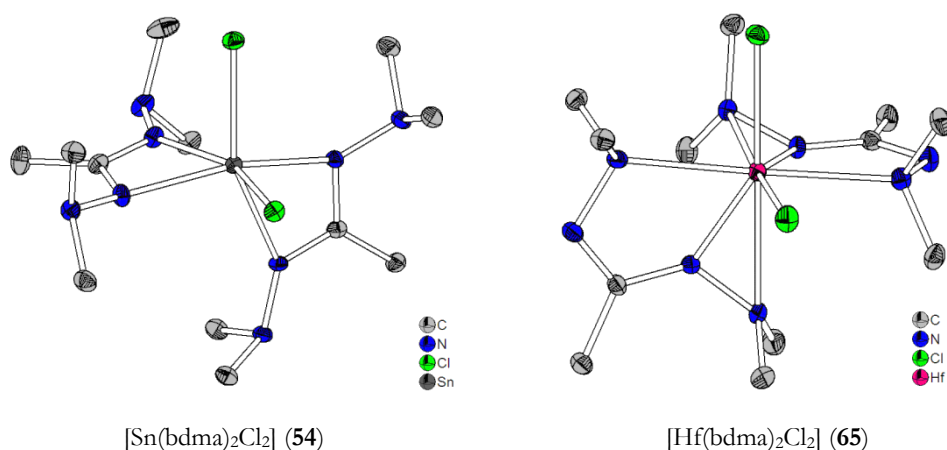


Abbildung 11: [Sn(bdma)₂Cl₂] (54) und [Hf(bdma)₂Cl₂] (65).

Mit den in Abbildung 2 gezeigten Liganden konnte eine Vielzahl von Komplexen der Haupt- und Nebengruppenelemente erhalten werden, die sich bei vermindertem Druck unzersetzt sublimieren bzw. destillieren lassen. Interessant ist, dass fast allen Komplexen eine vergleichsweise lange endozyklische N-N-Einfachbindung verglichen mit kristallinem H₂N-NH₂ gemein ist. Diese kann in der Zielanwendung als CVD-Präkursor als Sollbruchstelle dienen und dazu führen, dass Abscheidungen mit diesen Komplexen bei vergleichsweise milden Bedingungen stattfinden können.

Die für CVD-Anwendungen geeigneten Liganden sind häufig stickstoffbasierte Chelatliganden wie das oben gezeigte Hydrazidin Hbdma. Von den im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen **Hydrazidinen** lassen sich durch Oxidation die sogenannten **Formazane** ableiten (Abb. 12):

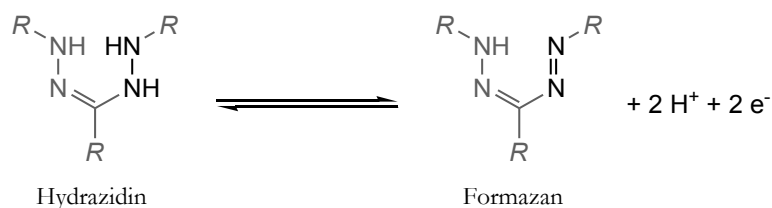
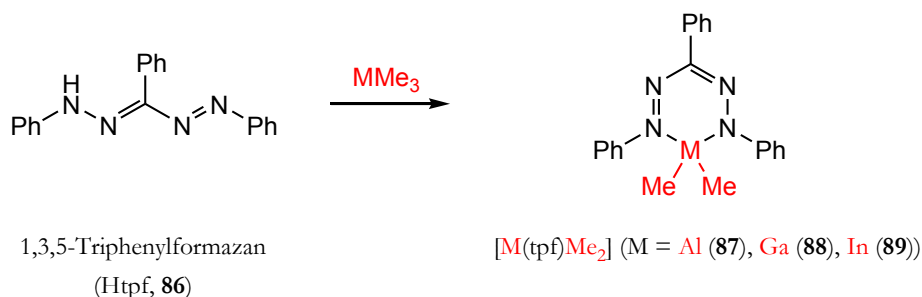


Abbildung 12: Redox-Beziehung zwischen Hydrazidin und Formazan.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Komplexe der Formazane mit den Gruppe 13-Elementen Aluminium, Gallium und Indium synthetisiert, die als Prototypen für Präkursoren dienen sollen. Als Ligand wurde das kommerziell erhältliche 1,3,5-Triphenylformazan (kurz: Htpf, **86**) gewählt (Schema 4):



Schema 4: 1,3,5-Triphenylformazan-Komplexe des Aluminiums, Galliums und Indiums.

Während Formazan-Komplexe der Übergangsmetalle schon beschrieben wurden, stellt die Koordinationschemie mit Hauptgruppenelementen Neuland dar: Bisher wurden nur Bor-Formazan-Komplexe strukturell charakterisiert.

$[Al(tpf)Me_2]$ (**87**) und $[Ga(tpf)Me_2]$ (**88**) liegen im Festkörper als tetraedrische Komplexe vor (siehe Abb. 13):

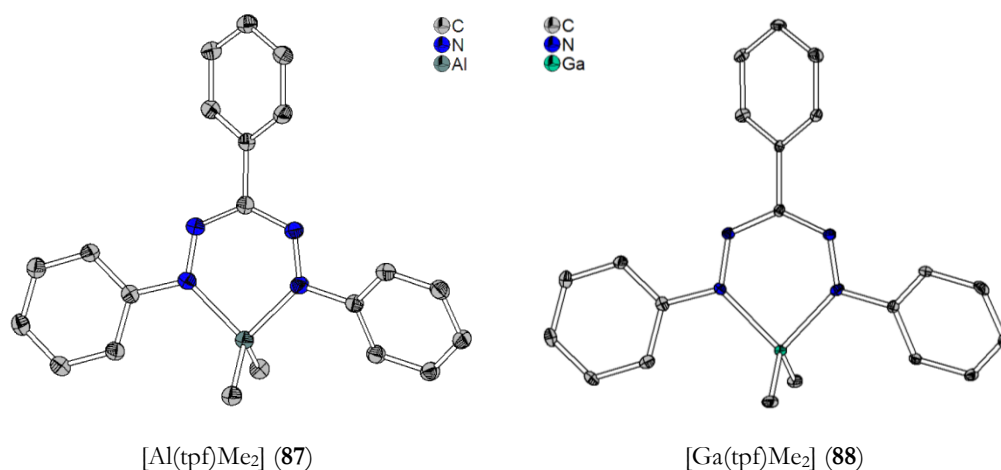


Abbildung 13: 1,3,5-Triphenylformazan-Komplexe des Aluminiums und Galliums.

Auch wenn die Flüchtigkeit der Komplexe **87**, **88** und **89** gering ist, besteht die Möglichkeit, durch eine geschickte Wahl der Substituenten in der Peripherie des Liganden die Flüchtigkeit zu erhöhen. Die bisher bekannten und in der Literatur beschriebenen Formazane weisen immer aromatische Systeme an den endständigen Stickstoffatomen auf. Zukünftige Arbeiten sollten sich mit der Synthese von flüchtigen 1,5-Dialkylformazan-Komplexen befassen.

In dem letzten Teil dieser Arbeit wurde das Konzept der Synthese flüchtiger Präkursoren für GaN-basierte Halbleiterbauelemente auf Präkursoren zur GaSe-Darstellung erweitert. Aus diesem Grund widmet sich Teil III dieser Arbeit der Frage nach der Existenz von Komplexen des Galliums mit neutralen Selen-Donorliganden. Derartige Komplexe könnten Bedeutung in der Abscheidung von CIGS-Materialien wie z. B. CuGaSe_2 erlangen.

Zu diesem Zweck wurde das in den vorhergehenden Synthesen verwendete Trimethylgallium GaMe_3 und Gallan-Etherat $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ mit verschiedenen Selen-Neutralliganden umgesetzt, um festzustellen, ob es stabile Komplexe $[\text{GaR}_3\text{L}]$ (L = Selen-Donorligand, R = H, Me) gibt. Dies soll dazu führen, dass eine Gallium-Selen-Bindung im Molekül vorgebildet wird, was eine möglicherweise die Abscheidungseigenschaften der Präkursoren in CVD- oder Ink-Jet-Verfahren verbessert.

Die untersuchten Liganden sind in Abbildung 14 gezeigt. Die Verbindungen **87** bis **90** enthalten Selen in einer zwitterionischen Bindungssituation und sollen in Umkehrung ihrer Bildungsreaktionen als Spender für das anhaftende Selenatom dienen (Schema 5 und 6).

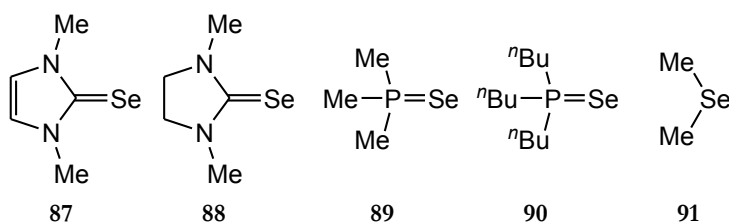


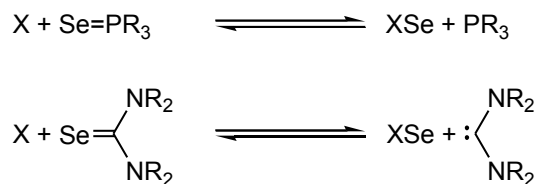
Abbildung 14: In dieser Arbeit verwendete Selen-Liganden.



Schema 5: Zwitterionischer Charakter der Selenoharnstoffe und der Trialkylselenophosphorane.

Da die Selenoharnstoffe und die Trialkylphosphinselenide aus den Umsetzungen von Imidazolium-Kationen (in Anwesenheit einer BRØNSTED Base) bzw. Trialkylphosphinen mit elementarem Selen erhalten werden können, besteht die Möglichkeit, dass die Verbindungen **87-90** als reversible Selen-Überträger dienen können (Schema 6). Dabei soll die Abspaltung der vergleichsweise guten Abgangsgruppen (Trialkylphosphan bzw. Carben) diese Selenübertragung

erleichtern. Dies führt möglicherweise dazu, dass sich die aus den Umsetzungen erhaltenen Komplexe bei niedrigen Temperaturen zu reinem Galliumselenid zersetzen lassen.



Schema 6: Prinzip der Selenübertragung mittels Selenophosphoranen und Selenoharnstoff-Derivaten. X ist ein beliebiges Substrat.

Während GaMe_3 mit dem gesättigten zyklischen Selenoharnstoff **88** und mit Dimethylselen (**91**) keine stabilen Addukte bildet, wurden erfolgreich die Komplexe $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (**92**), $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**93**) und $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^n\text{Bu}_3)]$ (**94**) dargestellt (siehe Abb. 15).

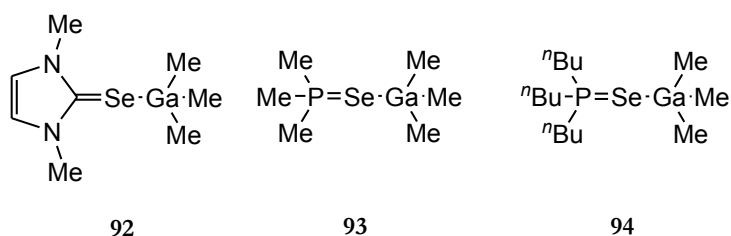


Abbildung 15: Im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierte und charakterisierte Trimethylgallium-Komplexe mit einem selenhaltigen Neutralliganden.

An **93** konnte erfolgreich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Somit ist **93** die *erste strukturell charakterisierte* Verbindung, die aus Trimethylgallium und einem selenhaltigen Neutralliganden besteht. Gleichzeitig ist sie die *erste strukturell charakterisierte* Verbindung, die das einfachste Trialkylselenophosphoran (Me_3PSe) als Komplexfragment beinhaltet (Abb. 16).

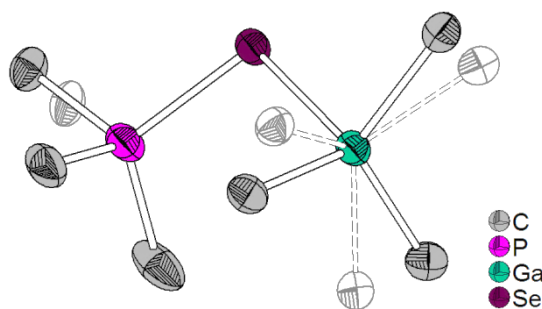


Abbildung 16: Molekülstruktur von $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**93**). Das Molekül zeigt eine Fehlordnung bezüglich einer Spiegelebene durch die Atome P-Ga-Se.

Eigene Untersuchungen zeigen, dass Addukte der Liganden **87-91** mit dem unsubstituierten Gallan GaH_3 thermisch zu instabil sind und zu komplexen Folgereaktionen neigen.

Summary

The aim of this work was to develop new volatile and labile *single source precursors* for CVD-applications of various materials like metal or metal nitride layers. It was anticipated that hydrazidine- and amidrazone-based ligands are attractive candidates: They combine the good volatile properties of the well-known amidinate ligands with the low thermal stability of hydrazine, a consequence of the weak N-N single bond.

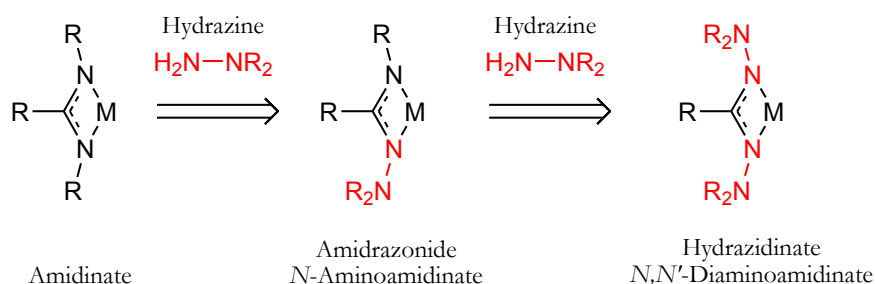


Figure 1: Combination of amidinate and hydrazine complexes.

Substitution of the NH-protons of acetamidine with dimethylamino or alkyl groups leads to the corresponding **hydrazidines** or **amidrazones** (fig. 1 and 2).

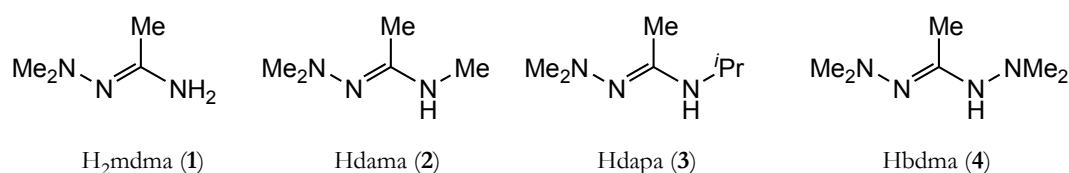


Figure 2: Ligands for the preparation of *single source precursors* for CVD-applications. H₂mdma: *N*-dimethylaminoacetamidine; Hdama: *N*-dimethylamino-*N'*-methylacetamidine; Hdapa: *N*-dimethylamino-*N'*-iso-propylacetamidine; Hbdma: *N,N'*-bisdimethylaminoacetamidine.

It was possible to isolate a multiplicity of new complexes with the depicted ligands, the main focus was on the ligand *N,N'*-bisdimethylaminoacetamidine (Hbdma, 4) in order to create a point of comparison with the well-known ligand *N,N'*-di-*iso*-propylacetamidine. This ligand possesses a similar sterical demand and nearly the same molecular mass as the hydrazidine Hbdma (fig. 3):

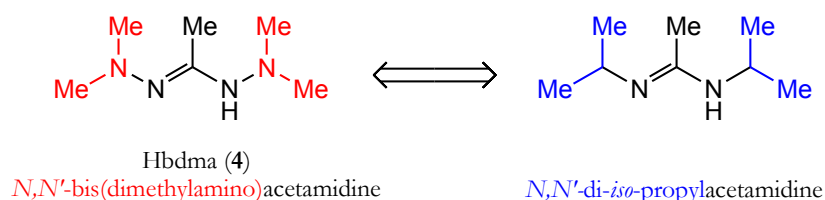


Figure 3: Analogy between *N,N'*-bisdimethylaminoacetamidine und *N,N'*-di-*iso*-propylacetamidine.

Hbdma (4) exhibits various coordination modes due to the abundance of the N-donor atoms. This variety is not possible with the related compound *N,N'*-di-*iso*-propylacetamidine (fig. 4).

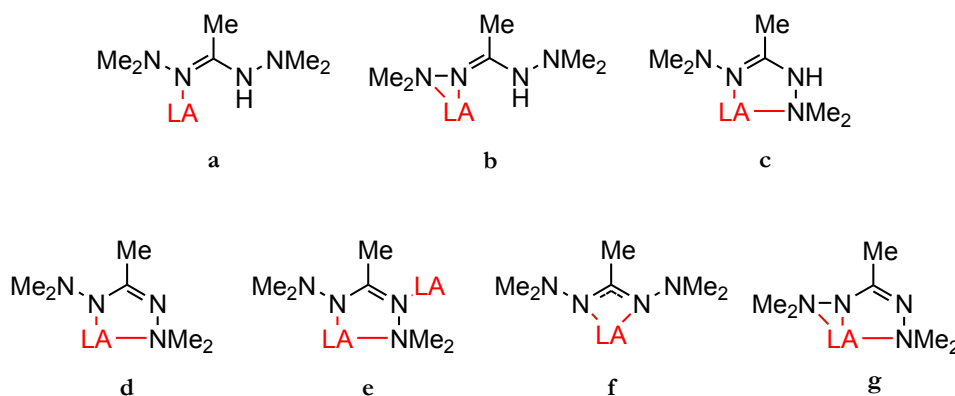
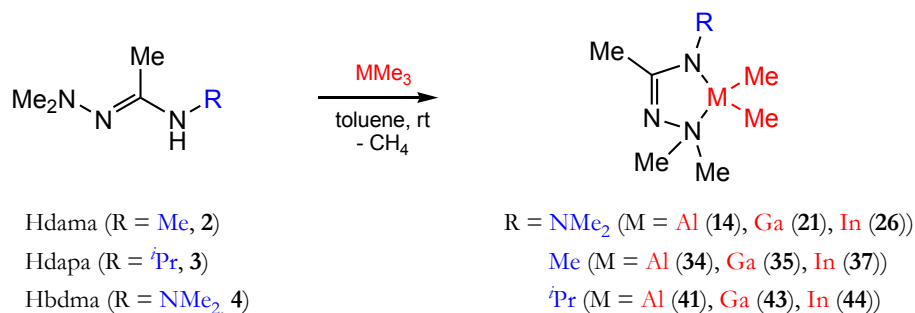


Figure 4: Overview of the different coordination modes of the ligand Hbdma **4** (a-c) and the deprotonated form bdma (d-g). LA = LEWIS acid. All coordination modes are supported by XRD structure analyses.

Complexes derived from Hbdma are suitable candidates for nitride based layers such as AlN or GaN because of the high nitrogen to carbon ratio. Until now the nitrides of the group 13 are usually prepared by the reaction of ammonia with the high pyrophoric compounds AlMe_3 , GaMe_3 , and InMe_3 .

That is why the focus was put on the group 13 complexes with the ligands depicted in fig. 2: The complexes can be prepared by the reaction of the neutral ligands **1-4** with various group 13 compounds such as AlMe_3 or $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ (scheme 1-3).



Scheme 1: N-Dimethylaminoacetamidate complexes derived from the group 13 alkyls AlMe_3 , GaMe_3 , and InMe_3 .

The depicted complexes are volatile and can be sublimed or distilled at reduced pressure without decomposition. They were all characterized by NMR and IR spectroscopy and they could be identified by elementary analyses and high resolution mass spectrometry. Figure 5 shows a selection of complexes characterized by XRD.

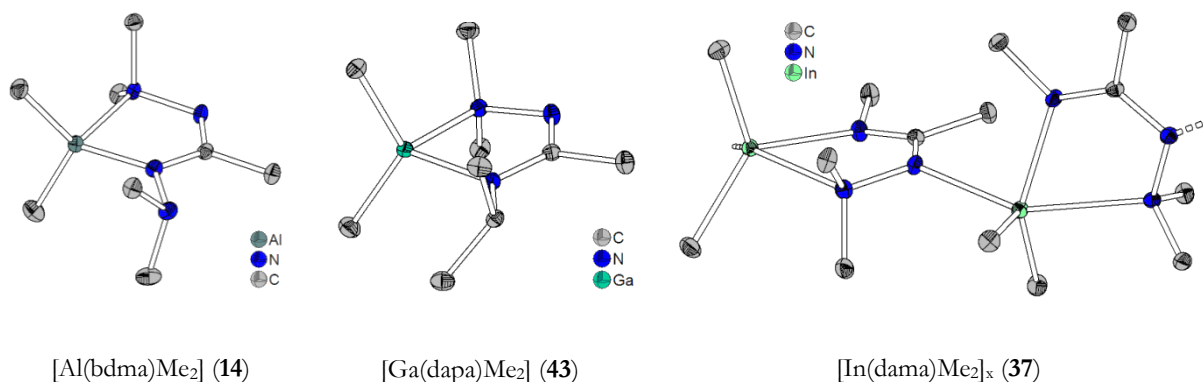
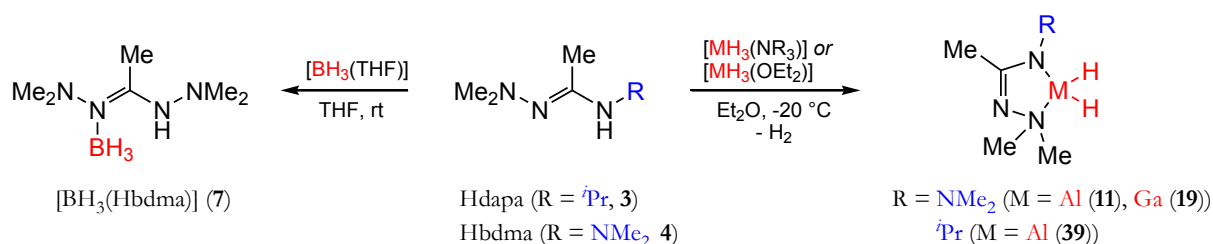


Figure 5: $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (**14**), $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (**43**), and $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (**37**).

The complexes shown in scheme 1 are molecular compounds with the exception of the indium complex **37** as can be seen in figure 5. The endocyclic imin functionality in the indium complex **37** leads to the formation of a coordination polymer. Nevertheless those complexes possess a **high volatility** at **reduced pressure**. In combination with their **strongly reduced pyrophoricity** this makes those complexes ideal candidates for the CVD of group 13 nitrides or for the nitrogen doping of III-V semiconductors.

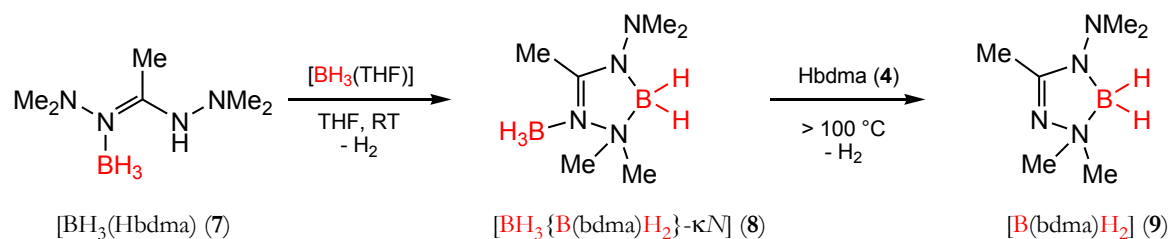
Ideal candidates for CVD processes are compounds with a limited thermal stability. Furthermore they should provide a selective decay reaction pathway without the emission of hazardous exhaust gases.

These requirements are only partly met by the simplest precursors, the **hydrides**, since most hydrides, especially those of the third period and below, are unstable at room temperature. Therefore we were interested in the feasibility of heteroleptic group 13 hydrides stabilized by the ligands shown in figure 2. Amine adducts ($[\text{AlH}_3(\text{NR}_3)]$ and $[\text{GaH}_3(\text{NR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) and etherates ($[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)]$, $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$, and $[\text{BH}_3(\text{THF})]$) were used as starting materials for the complex syntheses (scheme 2):



Scheme 2: Reaction of Hdapa and Hbdma with group 13 hydrides.

It was shown that the hydrid moieties of $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ are less basic than those of the heavier homologues $[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)]$ and $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$: The 1:1 reaction of $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ with Hbdma yields the adduct $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (**7**), while $[\text{AlH}_3(\text{OEt}_2)]$ and $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$ eliminate dihydrogen to give the complexes **11** and **19**. Boron complexes with anionic bdma ligands can be prepared by the reaction depicted in scheme 3.



Scheme 3: Reaction of Hbdma with $[\text{BH}_3(\text{THF})]$.

Figure 6 shows a selection of structurally characterized hydrido complexes of the elements boron, aluminum, and gallium:

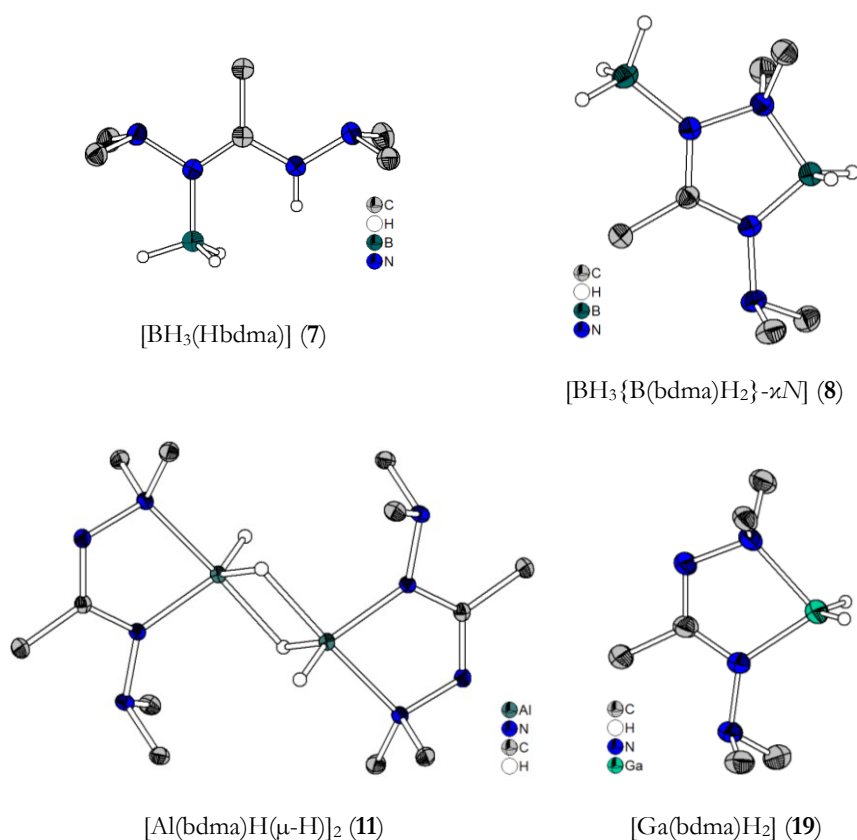


Figure 6: Hydrido complexes of Hbdma with the group 13 elements boron, aluminum, and gallium.

The complexes shown in figure 6 ($[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7), $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}-\kappa\text{N}]$ (8), $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (11), and $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (19)) are volatile and can be sublimed (7, 8, 11) or distilled (19) without decomposition at reduced pressure. Analogous indium hydride complexes are thermally too unstable to be isolated: Reduction and generation of elementary indium is observed above -50°C .

Besides BN, AlN, GaN, and InN transition metal nitrides such as TaN or TiN are important materials for the fabrication of highly specialized electronic components. Therefore several transition metal complexes with the ligand bdma were prepared and an interesting coordination pattern of the early d^0 complexes (group 4 and 5) was observed and documented by XRD

structure analyses. The anionic ligand bdma possesses a hitherto unknown $\kappa^3N,N'N''$ -coordination mode as shown in the complex $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**). One hydrazine moiety coordinates in an η^2 fashion (figure 7, red), whereas the other hydrazine moiety binds only via the dimethylamino group to the metal (blue). Figure 7 shows the structure of **74** as determined by XRD. This structural motif is also observed in the complexes $[\text{M}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**58**), Zr (**62**), Hf (**65**)), $[\text{Ti}(\text{bdma})\text{Cl}_3\text{py}]$ (**59**), and $[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**70**):

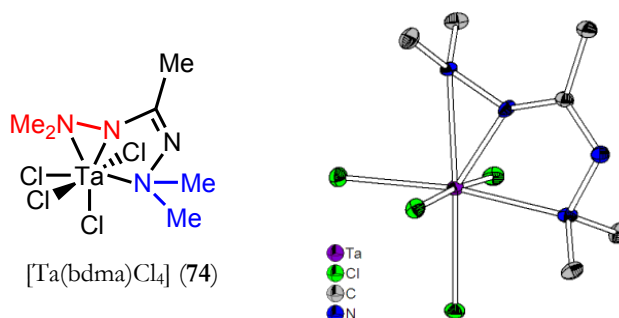


Figure 7: Unusual coordination mode of the d^0 configured complexes as shown here on the example of $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (**74**).

Besides the aforementioned binding situation another new coordination mode was observed: Small cations in the sterically encumbered complexes $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (**49**), $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (**54**), and $[\text{Cr}(\text{bdma})_3]$ (**75**) bind to the ligand bdma in an amidinate-like fashion via the central nitrogen atoms (fig. 8).

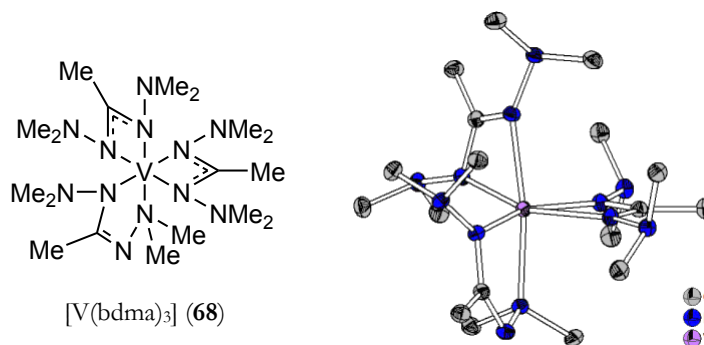


Figure 8: N,N' -bis(diamino)amidinate coordination mode shown on the example of $[\text{V}(\text{bdma})_3]$ (**68**).

Apart from the homoleptic complexes with trivalent cations we prepared the homoleptic complexes of the divalent 3d row metals $[\text{M}(\text{bdma})_2]$, ($\text{M} = \text{Mn}$ (**77**), Fe (**78**), Co (**79**), Ni (**80**), Zn (**82**)) as well as $[\text{Pd}(\text{bdma})_2]$ (**84**). The molecular structure of **78**, **79**, **80** and **82** could be determined via XRD: The compounds are distorted tetrahedral (**78**, **79**, **82**) or tetragonal planar (**80**). Two examples of the complexes are given in figure 9:

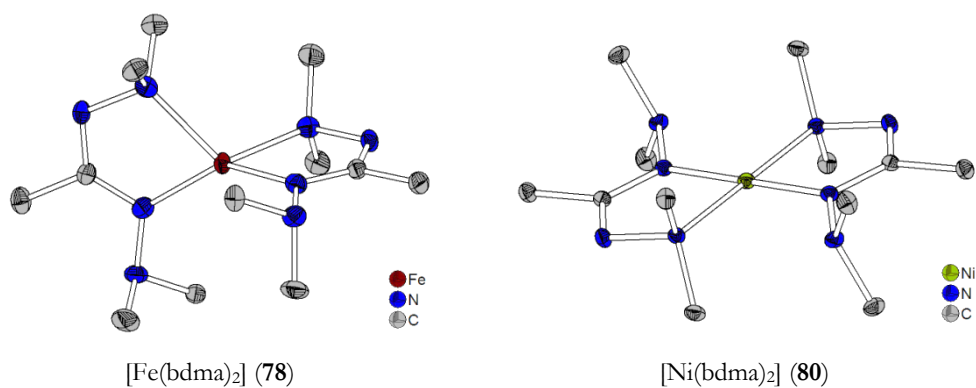


Figure 9: Tetrahedral complex $[\text{Fe}(\text{bdma})_2]$ (78) and planar complex $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (80).

The variety of the coordination modes of the ligand bdma becomes obvious by comparing related complexes: The complex $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (49) exhibits bdma as an amidinate-like coordinated ligand, whereas bdma is bound in a 1,4 fashion in the complex $[\text{Ge}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (51), which can be attributed to the greater ionic radius of Ge^{4+} (Figure 10).

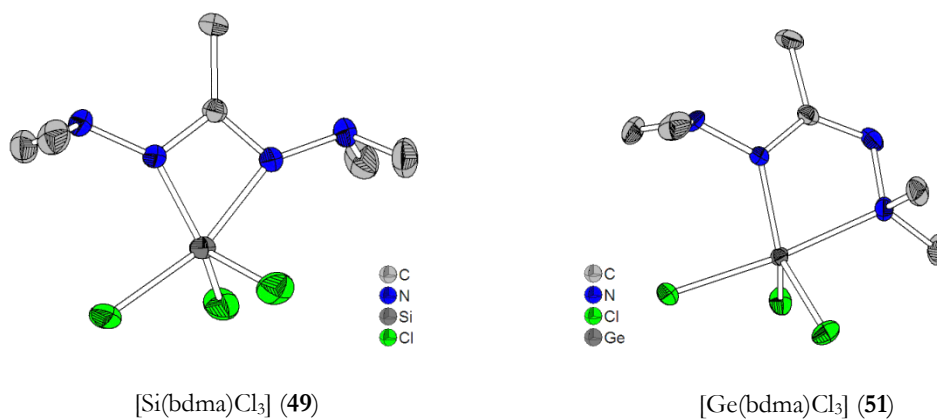


Figure 10: $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (49) and $[\text{Ge}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (51).

However, different coordination modes can appear even with equal ionic radii as the complexes $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (54) and $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (65) show (fig. 11).

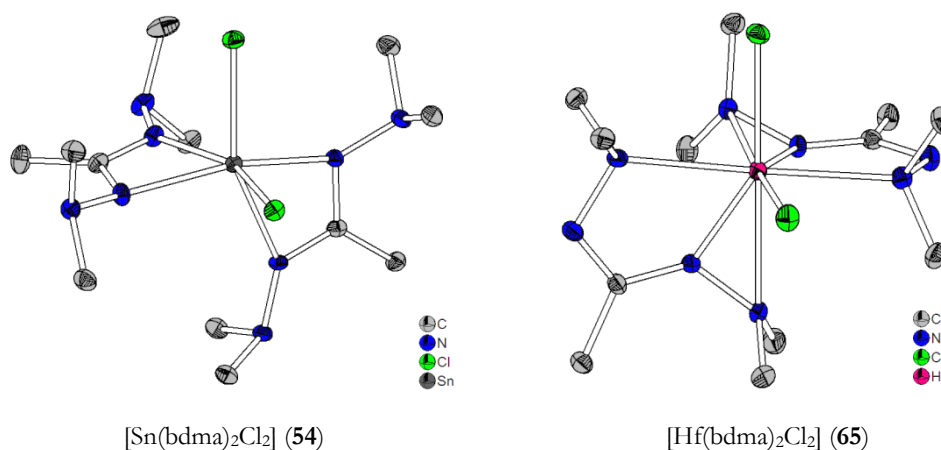


Figure 11: $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (54) and $[\text{Hf}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (65).

This is because the electronic demand of the d^0 configured Hf^{4+} is saturated by coordination of the additional dimethylamine moieties.

It was possible to prepare a wide variety of complexes of the main group and transition metals with the ligands shown in fig. 2. Many of them can be sublimed or distilled undecomposed at low pressure. It is interesting to note that most of the complexes exhibit an elongated endocyclic N-N single bond compared to crystalline hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. This might lead to reduced decomposition temperatures in CVD processes since this weak N-N single bond can serve as a predetermined breaking point.

Many of the ligands designed for CVD applications like the aforementioned hydrazidine Hbdma are nitrogen based chelating ligands. Since the oxidation of **hydrazidines** leads to related chelating ligands (so called **formazanes**) we were interested in the structural chemistry of group 13 formazane complexes (figure 12):

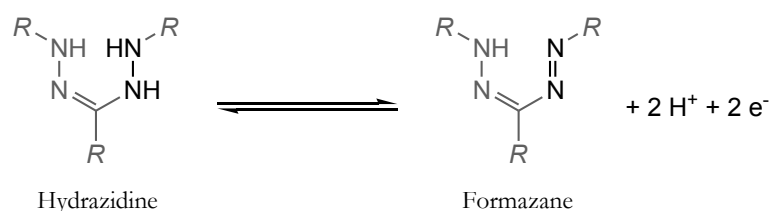
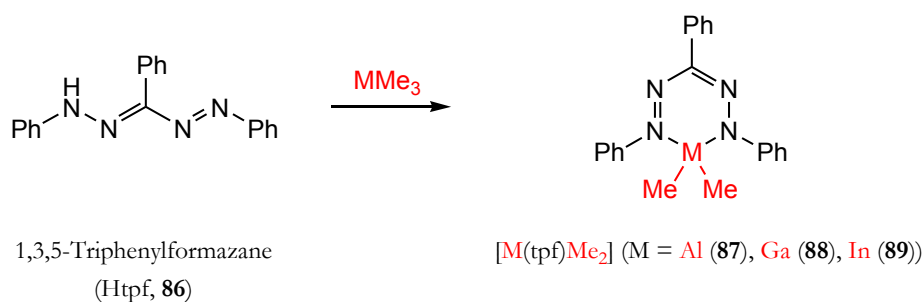


Figure 12: Redox relationship between hydrazidines und formazanes.

In Part II of this work formazane complexes of the group 13 elements aluminum, gallium, and indium were prepared. These can serve as prototypes for other, more volatile formazane complexes. 1,3,5-Triphenylformazane (Htpf, **86**, scheme 4) was used as ligand since it is a cheap, commercially available and easy to handle organic compound:



Scheme 4: 1,3,5-Triphenylformazane complexes of aluminum, gallium, and indium.

Many different formazane complexes with transition metals are known, but the coordination chemistry of main group metal complexes remained unexplored with the exception of few boron complexes.

The isolated and fully characterized formazane complexes $[\text{Al}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**87**) and $[\text{Ga}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (**88**) show a distorted tetrahedral coordination (fig. 13):

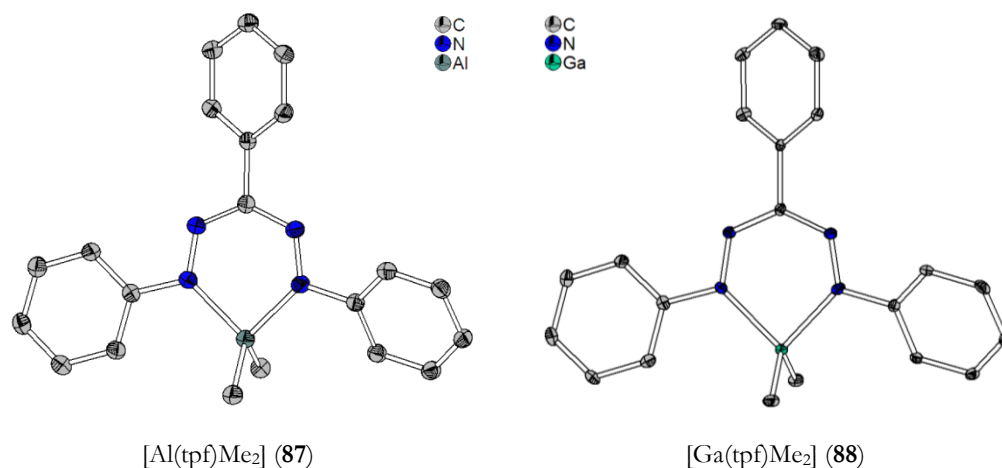


Figure 13: 1,3,5-Triphenylformazane complexes of aluminum and gallium.

Even though the volatility of the prepared complexes **87**, **88**, and **89** is comparatively low, there is a possibility to decrease the sublimation or boiling point of formazane complexes by adjusting the peripheral substituents: The hitherto known formazane ligands feature aromatic N-substituents, which preclude the vaporization of formazane complexes at low temperatures. So further work should be invested into the development of 1,5-dialkylsubstituted formazanes.

The last part of this work deals with the preparation of complexes that can be used for the fabrication of galliumselenide containing components such as CIGS solar cells. We were interested whether it is possible to obtain gallium complexes $[\text{GaR}_3\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H}$ or Me , L = neutral selenium ligand) by the interaction of selenium containing neutral ligands and gallanes.

For this purpose the unsubstituted gallane (as etherate $[\text{GaH}_3(\text{OEt}_2)]$) and the trimethylderivate GaMe_3 were reacted with several selenium-containing donor ligands. So it should be possible to preform the gallium selenium bond in one molecule in order to enhance the properties as a CVD or ink jet precursor.

The used ligands are shown in figure 14. The organic compounds **87-90** incorporate selenium in a zwitterionic form (scheme 5)

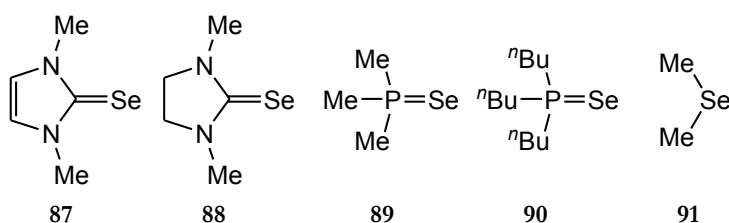
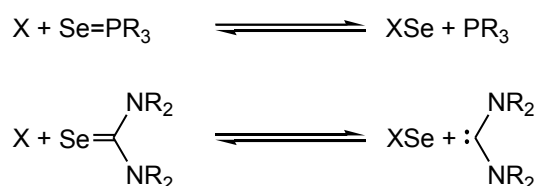


Figure 14: The ligands used for the complexation of GaH_3 and GaMe_3 .



Scheme 5: Zwitterionic character of the selenoureas and the trialkylphosphinselenides.

Since the cyclic selenoureas and trialkylphosphinselenides are accessible via the direct reactions of selenium with imidazolium cations (in the presence of a BRØNSTED base) or trialkylphosphines, it should be possible to use the ligands **87-90** as reversible selenium carriers as shown in scheme 6. This should lead to a lower decomposition temperature of the desired gallium complexes and should therefore yield gallium selenide compounds.



Scheme 6: Selenoureas and trialkylphosphinselenides as molecular selenium carriers.

GaMe_3 does not yield any stable adducts with the ligands **88** and **91**. Nevertheless it was possible to isolate and characterize the complexes **92**, **93** and **94** shown below (fig. 15).

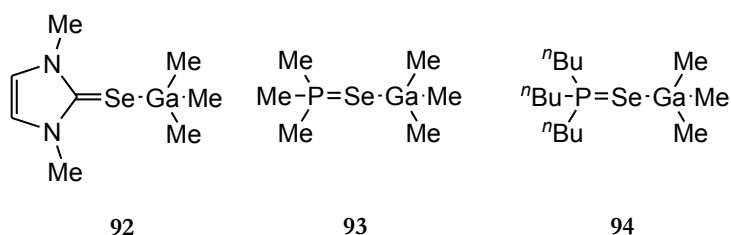


Figure 15: Successfully prepared gallium complexes with neutral selenium donor ligands.

It was also possible to determine the molecular structure of **93** via XRD measurements. **93** is the *first structurally characterized compound* containing trimethylgallium and a neutral selenium ligand. At the same time it is the *first structurally characterized compound* that contains the simplest trialkylphosphinselenide as ligand (fig. 16).

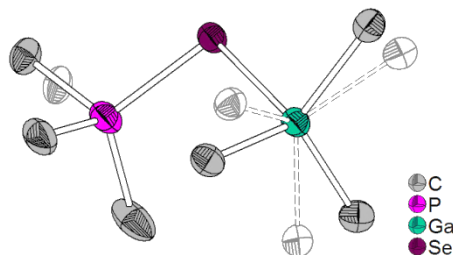


Figure 16: Molecular structure of $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (**93**).

Investigations regarding the complexation of GaH_3 show that the adducts with the ligands **87-91** are too unstable to be isolated and that they are prone to complex side reactions.

Teil V: Experimentalteil

1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in der Regel unter N₂-Schutzgasatmosphäre mittels gängiger Schlenk-Technik oder unter Verwendung von Inertgas-Gloveboxen (Fa. MBRAUN) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standard-Prozeduren getrocknet^[544] und in Säulen mit geeigneten Trocknungsmitteln (Aluminiumoxid, Molsieb, Kupferkatalysator) gelagert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders erwähnt, von den Firmen FLUKA, ALDRICH, ACROS, MERCK oder STREM bezogen.

Folgende Edukte wurden dem Arbeitskreis freundlicherweise zur Verfügung gestellt: AlMe₃, InMe₃ (AG STOLZ, Universität Marburg, WZMW), NbCl₅, TaCl₅, WCl₆, TBTDET, PDMAT (H. C. STARCK), ⁿBuLi-Lösung in Hexan (CHEMETALL).

Folgende Verbindungen wurden entsprechend der bekannten Literaturvorschriften synthetisiert: InI₃,^[545] SePMe₃ und SePⁿBu₃,^[521] SeC(NMeCH)₂,^[519] SeC(NMeCH₂)₂,^[520] [Ti(NⁿBu)Cl₂(HNMe₂)],^[546] Ti(NMe₂)₂Cl₂,^[547] VO(OEt)₃,^[548] MeCNHOEt·HCl,^[549] Hdama (**2**),^[149] H₂NNEt₂ und ONNEt₂.^[199]

Folgende Chemikalien wurden freundlicherweise von Arbeitskreismitgliedern zur Verfügung gestellt: ⁿBuNH(TMS), [CrCl₃(THF)₃], [CoCl₂(THF)₂], CuCl, FeCl₂, K(HMDS), Li(HMDS), LiNMe₂, Na(HMDS), [Nb(NⁿBu)Cl₃(NH₂tBu)], [NiCl₂(DME)], Pb(HMDS)₂, [PdCl₂(MeCN)₂], SiCl₄, Sn(NMe₂)₄, Sn(HMDS)₂, [Ta(NⁿBu)Cl₃py₂], [VCl₃(THF)₃], [W(NⁿBu)₂Cl₂py₂], Zn(HMDS)₂.

Angaben zu den kristallographischen Details können im kristallographischen Anhang gefunden werden

2. Analytische Methoden

2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Folgende NMR-Messgeräte standen für die Charakterisierung der Verbindungen zur Verfügung: AC 300, DRX 400 und DRX 500 (Fa. BRUKER).

Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf die Restprotonensignale der Lösungsmittel als internem Standard kalibriert (C₆D₆: 7.16 ppm; CDCl₃: 7.26 ppm; CD₂Cl₂: 5.29 ppm; D₂O: 4.78 ppm), ¹³C-NMR-Spektren wurden anhand der Lösungsmittelsignale als internem Standard kalibriert (C₆D₆: 128.0 ppm; CDCl₃: 77.0 ppm, CD₂Cl₂: 53.8 ppm). Die NMR-Spektren anderer NMR-aktiver Kerne wurden mit folgenden Standard-Substanzen als externem Standard kalibriert:

^{11}B : $[\text{BF}_3(\text{OEt}_2)]$; ^{19}F : CFCl_3 ; ^{31}P : H_3PO_4 (80 % in H_2O); ^{69}Ga : GaCl_3 -Lösung in D_2O ; ^{77}Se : Me_2Se ; ^{119}Sn : SnMe_4 . Die Angabe der Kopplungskonstanten zwischen zwei Kernen A und B über n Bindungen erfolgt in der Form $^nJ_{\text{AB}}$.

Die Multiplizität der Signale wird wie folgt abgekürzt:

s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quin: Quintett, sext: Sextett, sept: Septett, m: Multiplett, br: breites Signal.

Die verwendeten NMR-Lösungsmittel wurden über entsprechenden Trocknungsmitteln entwässert (C_6D_6 , d^8 -THF, d^8 -Toluol: K/Na; CDCl_3 , CD_2Cl_2 : P_4O_{10}) und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre über Molsieb gelagert.

2.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die Aufnahmen der IR-Spektren wurde ein Alpha ATR-IR-Spektrometer (Fa. BRUKER) verwendet. Die Messungen erfolgten in Substanz. Die Angabe der Absorptionsbanden erfolgt in Wellenzahlen (cm^{-1}) und die Intensität der Banden wird folgendermassen abgekürzt:

w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark.

2.3 Massenspektrometrie (MS)

EI-massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten an einem MAT95 Spektrometer (Fa. FINNIGAN), ESI-massenspektrometrische Untersuchungen an einem Scientific LTQ FT Ultra (Fa. THERMO FISHER) aufgenommen. Bei hochaufgelösten Massenspektren wird das Signal mit der größten Intensität des Isotopenmusters angegeben.

2.4 Elementaranalysen

Die Probenvorbereitung erfolgte durch Einwiegen der Substanzen innerhalb von N_2 -gefluteten Gloveboxen in Zinntiegeln und anschließendem Kaltverschweissen dieser Tiegel. Die Elementaranalysen wurden an einem Vario-Micro-Cube Verbrennungsgerät (Fa. ELEMENTAR) durchgeführt. Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Die Angabe erfolgt in Massenprozent.

3. Beschreibung der Synthesen

Darstellung des Liganden *N*-Dimethylaminoacetamidrazon (**H₂mdma, 1**):^{in Anlehnung an [123]}

Die folgende Synthese benötigt keine Schutzgastechnik, auch die Chemikalien wurden ohne Vortrocknung oder Aufreinigung verwendet. Jedoch ist wegen des Toxizitätspotentials des Hydrazinderivates unbedingt der Kontakt jeglicher Art zu vermeiden!

12.4 g (100 mmol, 1.0 Äquivalent) MeCNHOEt-HCl wurden in 125 mL Hexan suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 14 mL (101 mmol, 1.0 Äquivalent) Triethylamin versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension unter kräftigem Rühren für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden langsam 7.7 mL (100 mmol, 1.0 Äquivalent) 1,1-Dimethylhydrazin getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei -23 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 8.57 g (84.9 mmol, 85 %) eines kristallinen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.53 (s, 6 H, CMe₂), 2.44 (s, 6 H, NMe₂), 4.40 (bs, 2 H, NH).

HR-EI-MS: berechnet für C₄H₁₁N₃: 101.0953 m/z, gefunden: 101.0948 m/z.

Elementaranalyse: C₄H₁₁N₃ (M = 101.15 g/mol):

berechnet C: 47.49 %, H: 10.96 %, N: 41.54 %.

gefunden: C: 47.19 %, H: 10.41 %, N: 41.47 %.

Darstellung des Liganden *N*-Dimethylamino-*N'*-*iso*-propylacetamidrazon (**Hdapa, 3**):^[150]

Die folgende Synthese benötigt keine Schutzgastechnik, auch die Chemikalien wurden ohne Vortrocknung oder Aufreinigung verwendet. Jedoch ist wegen des Toxizitätspotentials des Hydrazinderivates unbedingt der Kontakt jeglicher Art zu vermeiden!

Vorstufe:

Darstellung von *iso*-Propylacetamid:

20.7 g (30.0 mL, 350.3 mmol, 2.5 Äquivalente) *iso*-Propylamin wurden in 300 mL Diethylether vorgelegt und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 11.01 g (140.3 mmol, 1.0 Äquivalente) Acetylchlorid in 50 mL Diethylether versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt (18 h). Nach Filtration über einen Büchnertrichter wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 10.39 g (102.7 mmol, 73 %) eines gelben Öls erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.13 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.93 (s, 3 H, CMe), 4.05 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHMe₂), 5.42 (bs, 1 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 22.7 (CHMe₂), 23.5 (CMe), 41.4 (CHMe₂), 169.1 (CMe).

Darstellung von Hdapa:

10.39 g (102.7 mmol, 1.00 Äquivalente) *iso*-Propylacetamid wurden mit 9.8 mL (103.3 mmol, 1.00 Äquivalente) Dimethylsulfat versetzt und das Reaktionsgemisch für 23 Stunden auf 60°C erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene Öl zweimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Das Öl wurde mit 100 mL *iso*-Propanol versetzt, und zu der klaren blassgelben Lösung wurde bei Raumtemperatur eine Lösung aus 9.0 mL (116.8 mmol, 1.14 Äquivalente) Dimethylhydrazin und 16.0 mL (115.4 mmol, 1.13 Äquivalente) Triethylamin in 25 mL *iso*-Propanol tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei Raumtemperatur gerührt (60 h), anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Die zurückbleibende sirupöse gelbe Flüssigkeit wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit einer Lösung von 8.40 g (150 mmol, 1.50 Äquivalente) KOH in 15 mL Wasser versetzt. Das Zwei-Phasen-Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt (2 h), und nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit jeweils 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und Dichlormethan wurde bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde einer Unterdruck-Destillation unterworfen. Es wurden 7.13 g (49.9 mmol, 48.5 %) einer klaren farblosen Flüssigkeit (Sdp.: 52°C/5 mbar) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.88 (s, 3 H, CMe), 2.31 (s, 6 H, NMe_2), 3.57 (sept, $^3J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, CHMe_2), 5.91 (bs, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.4 (CMe), 24.4 (CHMe_2), 43.9 (NCHMe_2), 46.5 (NMe_2), 157.8 (CMe).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$: 143.1422 m/z, gefunden: 143.1432 m/z.

IR: 3314 (w-br), 2968 (w), 2943 (w), 2854 (w), 2812 (w), 2768 (w), 1613 (vs), 1528 (w-br), 1465 (w), 1426 (m), 1404 (m), 1368 (w), 1326 (w), 1295 (w), 1181 (m), 1157 (m), 1124 (w), 1088 (w), 1019 (m), 959 (m), 883 (w), 657 (w-br), 594 (w).

Darstellung des Liganden *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidin (Hbdma, 4): in Anlehnung an [123]

Die folgende Synthese benötigt keine Schutzgastechnik, auch die Chemikalien wurden ohne Vortrocknung oder Aufreinigung verwendet. Jedoch ist wegen des Toxizitätspotentials des Hydrazinderivates unbedingt der Kontakt jeglicher Art zu vermeiden!

In 150 mL Triethylamin wurden 51 g (65.4 mL, 0.85 mol, 2.33 Äquivalente) *N,N*-Dimethylhydrazin vorgelegt und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren portionsweise mit 45 g (0.36 mol, 1.00 Äquivalent) Acetimidoethylesterhydrochlorid versetzt, woraufhin eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach zweistündigem Rühren wurde die farblose Suspension auf 90°C erhitzt und vier Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Verdünnen des Reaktionsgemisches mit 200 mL Diethylether und Filtration über einen BÜCHNER-Trichter wurden die flüchtigen Bestandteile bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde bei Unterdruck destilliert (88°C/88 mbar). Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 39.4 g (0.27 mol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.04 (s, 6 H, NMe_2), 2.05 (s, 3 H, MeC), 2.46 (s, 6 H, NMe_2), 6.54 (bs, 1 H, NH).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.84 (s, 3 H, MeC), 2.22 (s, 6 H, NMe_2), 2.37 (s, 6 H, NMe_2), 6.48 (bs, 1 H, NH).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.84 (s, 3 H, MeC), 2.38 (s, 12 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.5 (MeC), 47.0 (NMe_2), 48.5 (NMe_2), 158.5 (MeC).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.0 (MeC), 46.5 (NMe_2), 48.7 (NMe_2), 159.2 (MeC_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 16.4 (MeC), 46.7 (NMe_2), 159.3 (MeC_3).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4$: 144.1375 m/z, gefunden: 144.1371 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da Verbindung zu flüchtig für Probenvorbereitung.

IR: ca. 3250 (vw), 2978 (w), 2946 (w), 2853 (w), 2817 (2), 2771 (w), 1625 (vs), 1398 (m), 1159 (m), 1016 (m), 962 (m), 908 (m).

Darstellung von *N*-Diethylaminoacetamidin (5):^[551]

8.46 g (68.5 mmol, 1.00 Äquivalent) Acetimidoethylesterhydrochlorid wurden in 30 mL Triethylamin suspendiert. Unter kräftigem Rühren wurden zu der farblosen Suspension unter Eiskühlung 12.08 g (137.0 mmol, 2.00 Äquivalente) *N,N*-Diethylhydrazin hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht auf 89 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die klare flüssige Phase dekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und das zurückbleibende Öl über Kaliumhydroxid-Plättchen destilliert. Das Produkt wurde als farbloses Öl (Sdp.: 78 °C/10 mbar), erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, CH_2Me), 1.58 (s, 3 H, CMe), 2.67 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2Me), 4.68 (s, 1 H, NH).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$: 129.1266 m/z, gefunden: 129.1269 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ($M = 129.20$ g/mol):

berechnet C: 55.77 %, H: 11.70 %, N: 32.52 %.

gefunden: C: 55.58 %, H: 11.41 %, N: 32.17 %.

Darstellung von Hbdma · HCl (6):

3.00 g (20.80 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma wurden in 50 mL Pentan gegeben. In die klare Lösung wurde unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur ca. 30 min Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch augenblicklich ein farbloser Feststoff ausfiel. Die farblose Suspension wurde über eine G4-Fritte filtriert und der erhaltene farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als feiner pulveriger Feststoff erhalten (3.72 g, 20.60 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.17 (s, 3 H, MeC), 2.49 (s, 6 H, NMe_2), 2.50 (s, 6 H, NMe_2), 9.19 (bs, 1 H, NH), 11.90 (bs, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 13.6 (MeC), 45.7 (NMe_2), 47.0 (NMe_2), 162.5 (MeC).

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ClN}_4$ ($M = 180.68$ g/mol):

berechnet: C: 39.89 %, H: 9.48 %, N: 31.01 %, Cl: 19.62 %.

gefunden: C: 39.61 %, H: 9.47 %, N: 30.95 %, Cl: 19.24 %.

IR: 2978 (m), 2944 (m), 2855 (m), 2772 (s), 2750 (s), 2712 (s), 2695 (s), 1662 (vs), 1437 (s), 1370 (m), 1157 (m), 1017 (m), 923 (m), 870 (m), 804 (m), 770 (vs), 624 (w), 604 (w), 517 (m), 442 (w), 415 (m).

Darstellung von $[\text{BH}_3(\text{Hbdma})]$ (7):

143 mg (3.78 mmol, 1.00 Äquivalent) NaBH_4 wurden in 20 mL THF vorgelegt und die Suspension wurde auf -20°C gekühlt. 688 mg (3.78 mmol, 1.00 Äquivalent) festes $\text{Hbdma}\cdot\text{HCl}$ wurden in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit 20 mL Dichlormethan versetzt und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 430 mg (2.72 mmol, 72 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300K): δ/ppm = 1.73 (s, 6 H, NMe_2), 2.30 (s, 3 H, MeC), 2.46 (s, 6 H, NMe_2), 7.50 (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 14.6 (MeC), 42.5 (NCMe_3), 47.7 (NMe_2), 164.3 (MeC).

Darstellung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{bdma})\text{H}_2\}\text{-}\mu\text{N}]$ (8):

11 mL einer BH_3 -Lösung in THF (1.00 mol/L, 11.00 mmol, 2.20 Äquivalente) wurden auf -78°C gekühlt und mit 721 mg (5.00 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma versetzt. Die klare farblose Lösung wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, während ab ca. 0°C eine stetige Gasentwicklung zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum bei Normaldruck entfernt und der verbleibende, kristalline Rückstand mit 25 mL Diethylether aufgenommen. Die erhaltene farblose Suspension wurde über Celite filtriert und der Filterkuchen mit fünfmal 5 mL Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum bei Raumtemperatur konnten 743 mg (4.36 mmol, 87 %) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.09 (s, 3 H, MeC), 2.16 (s, 6 H, NMe_2), 2.52 (s, 6 H, NMe_2).

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128.3 MHz, 300 K): δ/ppm = -2.68 (t, $^1J_{\text{BH}} = 111.5 \text{ Hz}$, BH_2), -23.79 (q, $^1J_{\text{BH}} = 95.5 \text{ Hz}$, BH_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 12.4 (MeC), 45.6 (NMe_2), 50.8 (NMe_2), 165.3 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_4$: 169.1796 m/z, gefunden: 169.1792 m/z.

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BN}_4$: 156.1546 m/z, gefunden: 156.1540 m/z.

Das im ^{11}B -NMR-Spektrum und in der Kristallstruktur vorliegende Molekül $[\text{BH}_3 \cdot \text{B}(\text{bdma})\text{H}_2]$ konnte nicht detektiert werden, unter EI-Bedingungen eliminiert es BH_3 bzw. H.

Elementaranalyse: $C_6H_{20}B_2N_4$ ($M = 169.87$ g/mol)

berechnet: C: 42.42 %, H: 11.87 %, N: 32.98 %.

gefunden: C: 42.64 %, H: 11.96 %, N: 33.01 %.

IR: 2997 (w), 2955 (m), 2861 (m), 2825 (w), 2788 (w), 2365 (bs), 2309 (bs), 2273 (bs), 1573 (vs), 1448 (s), 1156 (vs), 925 (s), 607 (m), 537 (m), 448 (m).

Darstellung von [B(bdma)H₂] (9):

25 mL einer BH₃-Lösung in THF ($c = 1.0$ mol/L, 25.0 mmol, 2.07 Äquivalente) wurden bei -78°C mit 1.74 g (12.1 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 60 Stunden gerührt. Anschließend wurden weitere 1.74 g (12.1 mmol, 1.00 Äquivalente) Hbdma hinzugegeben und die Reaktionsmischung im Feinvakuum stark eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wurde für drei Tage auf 100°C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die erhaltene Mischung einer Unterdruckdestillation unterzogen. Das erhaltene Produkt (Sdp.: 83°C/40 mbar) war geringfügig mit Hbdma verunreinigt. Nach erneuter Destillation über KH (Bildung von unlöslichem K(bdma)) wurden 2.06 g (13.2 mmol, 54.7 %) des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.90 (s, 3 H, CMe), 2.39 (s, 6 H, NMe₂), 2.47 (s, 6 H, NMe₂).

¹¹B-NMR (C_6D_6 , 128.3 MHz, 300 K): δ /ppm = -4.24 (t, $^1J_{BH} = 108.9$ Hz, BH₂).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 11.7 (CMe), 46.3 (NMe₂), 53.3 (NMe₂), 165.2 (CMe).

HR-EI-MS: berechnet für $C_6H_{17}BN_4$: 156.1546 m/z, gefunden: 156.1548 m/z.

IR: 2982 (w), 2946 (m), 2857 (w), 2823 (w), 2778 (w), 2439 (w), 2439 (w), 2369 (m), 2334 (m), 1563 (vs), 1470 (st), 1448 (m), 1420 (st), 1362 (w), 1260 (w), 1215 (m), 1197 (m), 1151 (m), 1096 (m), 1040 (w), 1013 (m), 958 (m), 933 (m), 916 (m), 718 (w), 624 (m), 520 (m), 453 (m).

Darstellung von [BF₃{B(bdma)F₂}- κ N] (10):

507 mg (3.38 mmol, 1.03 Äquivalente) Libdma wurden in 10 mL Et₂O suspendiert und bei Raumtemperatur mit 610 mg (5.61 mmol, 1.72 Äquivalente) TMSCl versetzt. Anschließend wurde die Suspension eine Stunde gerührt und über Celite filtriert. Die erhaltene klare Lösung wurde zu einer Lösung aus 465 mg (3.27 mmol, 1.00 Äquivalente) BF₃·OEt₂ in 10 mL Et₂O gegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite wurde das Lösungsmittelvolumen auf ca. 5 mL eingeeengt und die Suspension bei 4°C gelagert. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen des auskristallisierten Feststoffes wurden 297 mg (1.14 mmol, 35 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 2.16 (s, 3 H, MeC), 2.20 (t, $^3J_{BH} = 1.2$ Hz, 6 H, NMe₂), 2.56 (t, $^4J_{BH} = 1.9$ Hz, 6 H, NMe₂).

¹¹B-NMR (C_6D_6 , 128.3 MHz, 300 K): δ /ppm = 0.13 (q, F₃BN), 3.77 (t, F₂BN₂).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 11.4 (MeC), 45.9 (NMe₂), 46.5 (NMe₂), 170.6 (MeC).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.2 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -150.47$ (q, F_2BN_2), -138.86 (q, F_3BN).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{N}_4$: 192.1358 m/z, gefunden: 192.1363 m/z.

Molekülionenpeak war nicht zu beobachten, Produkt zerfällt unter BF_3 -Abspaltung zu $[\text{B}(\text{bdma})\text{F}_2]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}_2\text{F}_5\text{N}_4$ ($M = 259.82$ g/mol):

berechnet: C: 27.74 %, H: 5.82 %, N: 21.56 %.

gefunden: C: 27.88 %, H: 6.05 %, N: 21.99 %.

IR: 2967 (w), 2919 (w), 2873 (w), 2838 (w), 2794 (w), 1578 (m), 1517 (m), 1160 (s), 1098 (vs), 1012 (s), 873 (vs), 701 (s), 649 (s).

Darstellung von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{H}(\mu\text{-H})]_2$ (11):

Variante a):

107 mg (2.82 mmol, 0.75 Äquivalente) LiAlH_4 wurden in 5 mL Et_2O gelöst und zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 126 mg (0.94 mmol, 0.25 Äquivalente) AlCl_3 in 5 mL Et_2O gegeben. Die Lösung wurde solange gerührt, bis das Kältebad eine Temperatur von -40°C erreicht hatte, wobei eine merkliche Trübung zu beobachten war (LiCl). Anschließend wurde die Suspension wieder auf -78°C gekühlt und mit 543 mg (3.76 mmol, 1.00 Äquivalente) Hbdma in 10 mL Et_2O versetzt. Nach Kältebadentnahme wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde anschließend über Celite filtriert, der Filterkuchen zweimal mit 5 mL Et_2O extrahiert, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der verbleibende farblose Feststoff sublimiert. Es wurden 595 mg (3.46 mmol, 92 %) des Produktes als feinkristalliner farbloser Feststoff erhalten.

Variante b):

80 mg (2.11 mmol, 1.00 Äquivalent) LiAlH_4 wurden in 20 mL Et_2O gelöst, die Lösung auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 380 mg (2.10 mol, 0.99 Äquivalente) $\text{Hbdma} \cdot \text{HCl}$ versetzt. Nach Entnahme des Kältebades wurde die erhaltene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, die erhaltene klare Lösung im Feinvakuum auf ca. 5 mL Volumen eingeeengt und die Lösung bei -23°C gelagert. Das Produkt fiel als feinkristalliner Feststoff aus, welches nach Dekantieren und Trocknen der Kristalle im Feinvakuum erhalten wurde. Ausbeute: 236 mg (1.37 mmol, 65 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 1.99$ (s, 3 H, MeC), 2.26 (s, 6 H, NMe_2), 2.40 (s, 6 H, NMe_2), 4.54 (s, 2 H, AlH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 15.7$ (MeC), 49.2 (NMe_2), 49.7 (NMe_2), 169.2 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Al}$: 172.1269 m/z, gefunden: 172.1270 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{AlN}_4$ ($M = 172.21$ g/mol):

berechnet: C: 41.85 %, H: 9.95 %, N: 32.53 %.

gefunden: C: 41.53 %, H: 9.56 %, N: 32.10 %.

IR: 2975 (w), 2934 (w), 2855 (w), 2818 (w), 2777 (w), 1831 (s), 1565 (s), 1390 (vs), 1343 (s), 950 (s), 840 (s), 679 (s), 636 (s), 553 (s), 524 (s).

Darstellung von [Al(bdma)H(NH^tBu)] (12):

217 mg (0.63 mmol, 1.00 Äquivalent) [Al(bdma)H(μ -H)]₂ wurden in 3 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 1 mL (10 mmol, 15.9 Äquivalente) ^tBuNH₂ versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet war (ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur), wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit 5 mL Hexan versetzt und die Suspension kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über einen Spritzenfilter geklärt und das Lösungsmittel erneut im Feinvakuum entfernt. Es wurden 201 mg (0.83 mmol, 66 %) eines gelblichen Öls erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 1.29 (s, 9 H, N^tBu), 1.97 (s, 3 H, MeC), 2.29 (s, 3 H, NMeMe), 2.31 (s, 3 H, NMeMe), 2.45 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 16.1 (MeC), 35.9 (NC(CH₃)₃), 47.8 (NMeMe), 48.6 (NMeMe), 49.2 (NC(CH₃)₃), 49.6 (NMe₂), 169.3 (MeC).

IR: 2946 (m), 2856 (w), 2815 (w), 2771 (w), 1826 (s), 1555 (vs), 1402 (vs), 1227 (s), 1002 (s), 952 (s), 706 (s), 674 (s), 549 (s).

Darstellung von [Al(bdma)(O^tBu)₂] (13):

162 mg (0.47 mmol, 1.00 Äquivalent) [Al(bdma)H(μ -H)]₂ wurden in 5 mL Diethylether gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -20 °C wurden 140 mg (1.89 mmol, 2.01 Äquivalente) ^tBuOH in 5 mL Diethylether tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend die Lösung über einen Spritzenfilter geklärt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 226 mg (0.71 mmol, 76 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 1.35 (s, 18 H, O^tBu), 1.98 (s, 3 H, MeC), 2.38 (s, 6 H, NMe₂), 2.52 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 16.6 (MeC), 33.9 (OCMe₃), 48.4 (NMe₂), 49.5 (NMe₂), 68.5 (OCMe₃), 169.5 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₄H₃₃AlN₄O₂: 316.2419 amu, gefunden: 316.2415 amu.

IR: 2966 (m), 2862 (w), 2816 (w), 2771 (w), 1555 (m), 1405 (m), 1356 (m), 1224 (vs), 1209 (vs), 1076 (m), 1053 (m), 952 (m), 472 (m).

Darstellung von [Al(bdma)Me₂] (14):

1 mL einer AlMe₃-Lösung in Toluol (1.43 mol/L; 1.43 mmol, 1.00 Äquivalent) wurde in 30 mL Hexan gegeben, die Lösung auf -78 °C gekühlt und langsam mit 222 mg (1.54 mmol, 1.08 Äquivalente) Hbdma versetzt. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimieren des zurückbleibenden Feststoffes im Feinvakuum wurden 246 mg (1.23 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 41 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.41 (s, 6 H, AlMe_2), 2.01 (s, 3 H, MeC), 2.17 (s, 6 H, NMe_2), 2.36 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -8.7 (AlMe_2), 15.9 (MeC), 48.1 (NMe_2), 49.5 (NMe_2), 168.7 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Al}$: 200.1582 m/z, gefunden: 200.1587 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{AlN}_4$ ($M = 200.26$ g/mol):

berechnet: C: 47.98 %, H: 10.57 %, N: 27.98 %.

gefunden: C: 47.69 %, H: 10.57 %, N: 27.68 %.

IR: 2980 (w), 2944 (w), 2885 (w), 2850 (w), 2814 (w), 2772 (w), 1549 (m), 1403 (m), 1190 (m), 952 (m), 663 (s), 630 (m), 592 (m), 557 (m).

Darstellung von $[\text{Al}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ (15):

200 mg (3.92 mmol, 3.00 Äquivalente) LiNMe_2 wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 173 mg (1.31 mmol, 1.00 Äquivalent) AlCl_3 in 5 mL Diethylether hinzuge tropft. Die Suspension wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 188 mg (1.31 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite™ filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Umkondensieren des zurückbleibenden Öls ergaben 280 mg (1.08 mmol, 82 %) des Produktes als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.05 (s, 3 H, MeC), 2.24 (s, 6 H, NMe_2), 2.42 (s, 6 H, NMe_2), 2.74 (s, 12 H, Al-NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 16.7 (MeC), 41.6 (NMe_2), 47.8 (NMe_2), 49.1 (NMe_2), 170.1 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AlN}_6$: 258.2112 m/z, gefunden: 258.2123 m/z.

Darstellung von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (16):

1.53 g (11.47 mmol, 1.00 Äquivalent) AlCl_3 wurden in 50 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer (vorher im Ultraschallbad behandelten) Suspension von 1.72 g (11.47 mmol, 1.00 Äquivalent) Libdma in 50 mL Diethylether versetzt. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum konnte nach anschließender Sublimation das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff (2.54 g, 10.56 mmol, 92 %) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.84 (s, 3 H, MeC), 2.20 (s, 6 H, NMe_2), 2.39 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 16.2 (MeC), 48.6 (NMe_2), 49.3 (NMe_2), 169.8 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AlCl}_2$: 240.0489 m/z, gefunden: 240.0477 m/z

Elementaranalyse: $C_6H_{15}AlCl_2N_4$ ($M = 241.10$ g/mol):

berechnet: C: 29.89 %, H: 6.27 %, N: 23.24 %, Cl: 29.41 %.

gefunden: C: 29.92 %, H: 6.21 %, N: 23.31 %, Cl: 29.52 %.

IR: 2987 (w), 2949 (w), 2858 (w), 2821 (w), 2779 (w), 1559 (m), 1394 (s), 953 (s), 633 (s), 578 (s), 528 (s), 484 (vs).

Darstellung von [Al(bdma)HCl] (17):

Variante a)

125 mg (0.36 mmol, 1.00 Äquivalent) $[Al(bdma)H(\mu-H)]_2$ wurden in 10 mL Diethylether gelöst und die klare farblose Lösung auf $-78^\circ C$ gekühlt. Zu der sich bildenden Suspension wurden 100 mg (0.73 mmol, 2.00 Äquivalente) $HNEt_3Cl$ in fester Form gegeben. Nach der Zugabe wurde das Eisbad entnommen und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, während der sich die Suspension aufklärte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus heißem Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (88 mg, 0.43 mmol, 59 %).

Variante b)

200 mg (0.58 mmol, 0.50 Äquivalente) $[Al(bdma)H(\mu-H)]_2$ und 280 mg (1.16 mmol, 1.00 Äquivalent) $[Al(bdma)Cl_2]$ wurden zusammen in einem Schlenk-Kolben vorgelegt und mit 20 mL Hexan versetzt. Die klare Lösung wurde kurz refluxiert (ca. 10 min), und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Volumen des Lösungsmittels auf ca. 5 mL reduziert. Die sich bildende Suspension wurde bei $-83^\circ C$ (24 h) gelagert. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wurden 456 mg (2.21 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.86 (s, 3 H, MeC), 2.24 (s, 6 H, NMe_2), 2.38 (s, 6 H, NMe_2), 4.55 (s, 1 H, AlH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 15.8 (MeC), 48.2 (NMe_2), 49.9 (NMe_2), 169.4 (MeC).

HR-EL-MS: berechnet für $C_6H_{16}AlClN_4$: 206.0879 m/z gefunden: 206.0880 m/z.

Elementaranalyse: $C_6H_{16}AlClN_4$ ($M = 206.65$ g/mol):

berechnet: C: 34.87 %, H: 7.80 %, N: 27.11 %.

gefunden: C: 35.38 %, H: 7.43 %, N: 26.89 %.

IR: 2985 (w), 2941 (w), 2856 (w), 2818 (w), 2773 (w), 1880 (s), 1558 (s), 1395 (vs), 1350 (s), 951 (s), 676 (vs), 539 (vs), 472 (vs).

Darstellung von [Al(bdma) $_2$ Cl] (18):

144 mg (1.08 mmol, 1.00 Äquivalent) $AlCl_3$ wurden in 15 mL Toluol vorgelegt und bei $0^\circ C$ mit einer Lösung von 386 mg (2.12 mmol, 1.96 Äquivalente) Kbdma in 20 mL THF versetzt. Die sich bildende Suspension wurde über Nacht bei $60^\circ C$ gerührt und die Lösungsmittel nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende beige-farbene Feststoff wurde mit 20 mL CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und die farblose Suspension zentrifugiert. Die klare flüssige Phase wurde dekantiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt,

anschließend wurde das Nebenprodukt $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ durch Sublimation im Feinvakuum bei 75 °C entfernt. Der gelbliche Bodenkörper wurde in 12 mL Toluol aufgenommen und die Lösung durch einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 285 mg (0.82 mmol, 76 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

In den NMR-Spektren können weitere Signale ausgemacht werden, die sich nicht zuordnen lassen. Auch das Anlegen von Feinvakuum bei erhöhten Temperaturen ermöglicht nicht das vollständige Entfernen von $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.92 (s, 6 H, MeC), 2.54 (bs, 12 H, NMe_2), 2.62 (bs, 12 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 19.1 (MeC), 46.4 (NMe_2), 47.6 (NMe_2), 169.8 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AlClN}_8$: 348.2097 m/z, gefunden: 348.2085 m/z.

IR: 3040 (w), 2921 (m), 2856 (m), 2780 (w), 1578 (s), 1380 (s), 1331 (s), 932 (s), 848 (s), 647 (s), 536 (s), 488 (vs), 437 (vs).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ (19):

1.95 g (245.28 mmol, 13.10 Äquivalente) LiH wurden in 30 mL Et_2O suspendiert und die graue Suspension auf -78°C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde tropfenweise eine auf -78°C gekühlte Lösung von 2.70 g (15.33 mmol, 0.82 Äquivalente) GaCl_3 in 15 mL Et_2O gegeben und die resultierende Suspension im Eisbad langsam unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde anschließend über eine G4-Fritte (ohne Celite) in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben filtriert und die Lösung bei -78°C tropfenweise mit einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.83 g (4.71 mmol, 0.25 Äquivalente) GaCl_3 in 10 mL Et_2O versetzt. Die Suspension wurde langsam auf ca. -25°C erwärmt, anschließend über eine G4-Fritte (ohne Celite) in einen auf -78°C vorgekühlten Tropftrichter filtriert und die klare Lösung bei -78°C zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.70 g (18.70 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma in 20 mL Et_2O getropft. Die sich bildende Suspension wurde über Nacht unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, während dieser Zeit löste sich der gebildete farblose Feststoff langsam unter Gasentwicklung (H_2). Die erhaltene farblose Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum bei 0°C entfernt. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wurde bei $5 \cdot 10^{-1}$ mbar und 50°C destilliert, wodurch 2.10 g (9.81 mmol, 52 %) des Produktes als leicht viskose Flüssigkeit erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.00 (s, 3 H, MeC), 2.30 (s, 12 H, NMe_2), 5.30 (bs, 2 H, GaH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 15.6 (MeC), 49.7 (NMe_2), 51.0 (NMe_2), 167.2 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{GaN}_4$: 214.0709 m/z, gefunden: 214.0715 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil ist und zu flüchtig für die Probenvorbereitung ist.

IR: 2978 (m), 2944 (m), 2850 (m), 2811 (m), 2767 (m), 1866 (s), 1550 (vs), 1405 (vs), 957 (s), 744 (vs), 651 (vs).

Darstellung von $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2\}\text{-}\mu\text{N}]$ (20):^[150]

Eine auf -78°C gekühlte Lösung aus 4.40 g (25.0 mmol, 1.00 Äquivalente) GaCl_3 in 20 mL Diethylether wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3.20 g (396 mmol, 15.80 Äquivalente) LiH in 20 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei -78°C gerührt, anschließend langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben filtriert (ohne Celite). Zu dem klaren Filtrat wurde bei -78°C eine auf -78°C vorgekühlte Lösung aus 1.70 g (9.7 mmol, 0.39 Äquivalente) GaCl_3 in 15 mL Diethylether getropft. Die Suspension wurde unter Rühren bis auf 0°C erwärmt und anschließend in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben abfiltriert. Das klare Filtrat wurde auf einer Temperatur von -78°C gehalten und zu einer auf 0°C gehaltenen Lösung aus 3.633 mg (25.2 mmol; 1.00 Äquivalente) Hbdma in 10 mL Diethylether getropft. Die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und für insgesamt 18 Stunden gerührt. Das Gemisch wurde über CeliteTM filtriert und das Lösungsmittel bei 0°C im Feinvakuum entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff zurück, welcher in 10 mL Hexan suspendiert wurde. Die Suspension wurde für 70 Stunden bei RT gerührt und über eine G4-Fritte abfiltriert. Der Filterkuchen wurde drei Mal mit 5 mL Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1.223 g (4.25 mmol, 17.0 %) des Galliumkomplexes erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 2.00 (s, 6 H, NMe_2), 2.32 (s, 3 H, CMe), 2.37 (s, 6 H, NMe_2), 5.09 (bs, 3 H, GaH_3), 5.58 (bs, 2 H, GaH_2).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 15.9 (CMe), 48.6 (NMe_2), 50.5 (NMe_2), 170.9 (CMe).

Elementaranalyse: für $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{Ga}_2\text{N}_4$ ($M = 287.70$ g/mol).

berechnet: C: 25.05 %, H: 7.01 %, N: 19.47 %.

gefunden: C: 23.48 %, H: 6.14 %, N: 18.19 %.

IR: 3362 (w), 2987 (w), 2949 (w), 2855 (w), 2817 (w), 2775 (w), 1904 (vs), 1532 (vs), 1484 (m), 1465 (m), 1447 (m), 1402 (m), 1359 (w), 1236 (w), 1194 (w), 1175 (w), 1160 (w), 1105 (w), 1050 (w), 1016 (w), 966 (m), 880 (w), 764 (m), 738 (st), 701 (vs), 658 (st), 639 (vs), 622 (st), 587 (m), 504 (m), 473 (m), 423 (m).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ (21):

174 mg (1.51 mmol, 1.00 Äquivalent) GaMe_3 wurden in einem Schlenkkolben einkondensiert und bei -78°C mit 10 mL Toluol versetzt. Zu der klaren Lösung wurden bei -78°C 218 mg (1.51 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma gegeben. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Lösung über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimieren des zurückbleibenden Feststoffes im Feinvakuum wurden 268 mg (1.10 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 47°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -0.10$ (s, 6 H, GaMe_2), 2.07 (s, 3 H, MeC), 2.19 (s, 6 H, NMe_2), 2.30 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -5.6$ (GaMe_2), 16.0 (MeC), 48.9 (NMe_2), 49.6 (NMe_2), 166.9 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{GaN}_4$: 242.1022 m/z, gefunden: 242.1032 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{GaN}_4$ ($M = 243.00$ g/mol):

berechnet: C: 39.54 %, H: 8.71 %, N: 23.06 %.

gefunden: C: 39.12 %, H: 8.67 %, N: 23.19 %.

IR: 2974 (m), 2941 (m), 2854 (m), 2816 (m), 2769 (m), 1556 (m), 1510 (s), 1404 (vs), 1158 (m), 1013 (m), 969 (s), 795 (s).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ (22):

Zu einer Suspension von 1.15 g (22.55 mmol, 3.00 Äquivalente) LiNMe_2 in 20 mL Et_2O wurde bei -78°C eine Lösung von 1.32 g (7.50 mmol, 1.00 Äquivalente) GaCl_3 in 10 mL Et_2O gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die farblose Suspension 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.08 g (7.50 mmol, 1.00 Äquivalente) Hbdma gelöst in 10 mL Et_2O bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert. Das klare Zentrifugat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und bei 1 mbar/ 110°C umkondensiert. Es wurden 1.22 g (4.05 mmol, 54 % bezogen auf GaCl_3) eines niedrigschmelzenden farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 2.07$ (s, 3 H, MeC), 2.27 (s, 6 H, NNMe_2), 2.35 (s, 6 H, NNMe_2), 2.81 (s, 12 H, $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 17.0$ (MeC), 43.2 ($\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$), 48.5 (NNMe_2), 48.9 (NNMe_2), 168.3 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{GaN}_6$: 300.1553 m/z, gefunden: 300.1545 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da Verbindung zu flüchtig für die Probenvorbereitung.

IR: 2944 (w), 2853 (w), 2810 (m), 2762 (s), 1552 (s), 1399 (s), 1178 (s), 965 (vs), 952 (vs), 631 (s), 545 (s).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})(\text{CH}_2\text{TMS})_2]$ (23):^[550]

392 mg (4.17 mmol, 3.00 Äquivalente) LiCH_2TMS wurden in 10 mL Hexan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. 245 mg (1.39 mmol, 1.00 Äquivalente) GaCl_3 in 5 mL Hexan wurden tropfenweise hinzugegeben. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend auf -60°C abgekühlt. Zu der Suspension wurden 200 mg (1.39 mmol, 1.00 Äquivalente) Hbdma gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde zentrifugiert, die überstehende klare Lösung dekantiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Nach Umkondensieren des zurückbleibenden Öles im Feinvakuum wurden 452 mg (1.17 mmol, 84 %) des Produktes als klare farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.40 (s, 4 H, GaCH_2Si), 0.18 (s, 18 H, *TMS*), 2.02 (s, 3 H, *CMe*), 2.2.6 (s, 6 H, NMe_2), 2.36 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.8 (GaCH_2Si), 3.0 (*TMS*), 16.4 (*CMe*), 48.8 (NMe_2), 49.6 (NMe_2), 167.1 (*CMe*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{GaN}_4\text{Si}_2$: 386.1812 m/z, gefunden: 386.1810 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{GaN}_4\text{Si}_2$ ($M = 387.36$ g/mol):

berechnet: C: 43.41 %, H: 9.63 %, N: 14.46 %.

gefunden: C: 40.31 %, H: 8.81 %, N: 12.01 %.

IR: 2974 (m), 2896 (w), 2814 (w), 2770 (w), 1553 (m), 1403 (m) 1245 (s), 996 (m), 852 (s), 825 (vs), 750 (s), 734 (s).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Cl}_2]$ (24):

Ausgehend von Kbdma:

205 mg (1.16 mmol, 1.00 Äquivalent) GaCl_3 wurden in einem Schlenkkolben eingewogen und anschließend bei -196°C ca. 10 mL Et_2O einkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde eine Suspension von 211 mg (1.16 mmol, 1.00 Äquivalent) Kbdma in Et_2O langsam hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde anschließend über Nacht gerührt, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Produkt aus dem verbliebenen Feststoff heraussublimiert. Es wurden 309 mg (1.09 mmol, 94 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausgehend von $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$:

760 mg (2.17 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 382 mg (2.17 mmol, 1.00 Äquivalent) GaCl_3 in 10 mL Toluol versetzt. Die sich bildenden Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert. Die klare Lösung wurde dekantiert und der verbleibende farblose Feststoff dreimal mit jeweils 30 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten flüssigen Phasen wurden im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende farblose Feststoff bei $80^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar sublimiert. Das Produkt wurde als kristalliner Feststoff erhalten (502 mg, 1.78 mmol, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.86 (s, 3 H, *MeC*), 2.22 (s, 6 H, NMe_2), 2.33 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 16.3 (*MeC*), 49.2 (NMe_2), 49.6 (NMe_2), 167.5 (*MeC*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{GaN}_4$: 281,9930 m/z, gefunden: 281,9938 m/z

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{GaN}_4$ ($M = 283.84$ g/mol):

berechnet: C: 25.39 %, H: 5.33 %, N: 19.74 %, Cl: 24.98 %

gefunden: C: 25.79 %, H: 5.33 %, N: 20.64 %, Cl: 24.69 %

IR: 2986 (w), 2949 (w), 2858 (w), 2819 (w), 2778 (m), 1557 (s), 1458 (m), 1397 (vs), 1352 (m), 1014 (m), 1002 (m), 955 (s), 628 (m), 565 (s).

Darstellung von [Ga(bdma)₂Cl] (25):

483 mg (2.74 mmol, 1.00 Äquivalent) GaCl₃ wurden in 20 mL Toluol gelöst und die klare Lösung auf 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurde eine Lösung von 1.00 g (5.49 mmol, 2.00 Äquivalente) K(bdma) in 20 mL THF getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 20 Stunden lang auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff mit 30 ml Hexan aufgeschlämmt und die Suspension anschließend über Celite™ filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 472 mg (1.21 mmol, 44 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

In den ¹H-NMR-Spektren sind weitere deutliche Verunreinigungen unbekannter Natur zu erkennen, die sich auch durch Umkristallisieren oder Sublimation nicht entfernen lassen.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.07 (s, 3 H, MeC), 2.20 (s, 3 H, MeC), 2.56 (s, 12 H, NMe₂), 2.58 (s, 6 H, NMe₂), 2.61 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 19.4 (MeC), 47.2 (NMe₂), 47.5 (NMe₂), 167.8 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₂H₃₀ClGa₁N₈: 390.1538 m/z, gefunden: 390.1533 m/z.

Darstellung von [In(bdma)Me₂] (26):

200 mg (1.25 mmol, 1.00 Äquivalent) InMe₃ wurden bei Raumtemperatur in 10 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 180 mg (1.25 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma versetzt. Nach anfänglicher Gasentwicklung und Rühren der Lösung über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde im Feinvakuum sublimiert, um 292 mg (1.01 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes zu erhalten.

Schmelzpunkt: 47°C.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.02 (s, 6 H, InMe₂), 2.14 (s, 3 H, MeC), 2.20 (bs, 12 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -6.4 (InMe₂), 17.4 (MeC), 49.4 (NMe₂), 50.8 (NMe₂), 167.8 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₈H₂₁N₄In : 288.0805 m/z, gefunden: 288.0811 m/z.

Elementaranalyse: C₈H₂₁InN₄ (M = 288.10 g/mol):

berechnet: C: 33.35 %, H: 7.35 %, N: 19.45 %.

gefunden: C: 33.20 %, H: 7.24 %, N: 19.47 %.

IR: 2979 (w), 2939 (m), 2880 (w), 2841 (w), 2802 (w), 2755 (m), 1537 (s), 1392 (s), 949 (s), 507 (vs).

Darstellung von [In(bdma)I₂] (27):

317 mg (1.73 mmol, 1.00 Äquivalente) NaHMDS wurden in 10 mL Diethylether gelöst und mit 269 mg (1.86 mmol, 1.08 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die sich bildende Suspension wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der verbleibende farblose Feststoff in 25 mL Diethylether suspendiert. Diese Suspension wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 863 mg (1.74 mmol, 1.01

Äquivalente) InI_3 in 5 mL Diethylether gegeben. Die sich bildende gelbe Suspension wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der erhaltene gelbe Feststoff in 10 mL Toluol suspendiert, die Suspension über Celite filtriert und der Filterkuchen mit dreimal 5 mL Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff im Feinvakuum bei erhöhter Temperatur (ca. 80°C) sublimiert. Es wurden 625 mg (1.22 mmol, 70 % bezogen auf InI_3) eines teils feinkristallinen gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.91 (s, 3 H, MeC), 2.23 (s, 6 H, NMe_2), 2.29 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.0 (MeC), 50.9 (NMe_2), 51.1 (NMe_2), 168.1 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{I}_2\text{InN}_4$: 511.8425 m/z, gefunden: 511.8419 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{I}_2\text{InN}_4$ ($M = 511.84 \text{ g/mol}$):

berechnet: C: 14.08 %, H: 2.95 %, N: 10.95 %, I: 49.59 %.

gefunden: C: 14.14 %, H: 3.30 %, N: 10.83 %, I: 50.00 %.

IR: 3013 (w), 2961 (w), 2910 (m), 2866 (w), 2820 (w), 1575 (s), 1378 (s), 1336 (vs), 937 (vs), 852 (s), 822 (s), 615 (s), 502 (s), 409 (s).

Darstellung von $[\text{Al}(\text{Hmdma})_2\text{H}]$ (28):

43 mg (1.13 mmol, 1.00 Äquivalent) LiAlH_4 wurden in 10 mL Et_2O gelöst und bei -78°C portionsweise mit 108 mg (1.13 mmol, 1.00 Äquivalent) $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ versetzt. Die farblose Suspension wurde unter Rühren langsam auf -20°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis die Gasentwicklung (H_2) beendet war. Anschließend wurde die farblose Suspension wieder auf -78°C gekühlt und eine Lösung von 229 mg (2.26 mmol, 2.00 Äquivalente) H_2mdma in 10 mL Et_2O langsam hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die farblose Suspension wurde anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, der verbleibende Feststoff mit 20 mL Benzol zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittelvolumens auf ca. 7 mL, Übersichten mit 14 mL Hexan und (nach vollständiger Durchmischung der Lösungsmittelphasen) Entnehmen des Lösungsmittelgemisches konnten nach Trocknen des zurückbleibenden Feststoffes im Feinvakuum 90 mg (0.39 mmol, 34 %) eines kristallinen Feststoffes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.70 (s, 6 H, MeC), 2.22 (s, 6 H, NMeMe), 2.51 (s, 6 H, NMeMe), 3.36 (bs, 2 H, NH).

Die Signale der Aluminium-Hydrid-Einheiten konnten vermutlich aufgrund des hohen Quadrupolmoments des ^{27}Al nicht beobachtet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 20.4 (MeC), 47.2 (NMeMe), 50.0 (NMeMe), 166.1 (MeC).

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{AlN}_6$ ($M = 228.27 \text{ g/mol}$):

berechnet C: 42.09 %, H: 9.27 %, N: 36.82 %.

gefunden: C: 41.79 %, H: 9.44 %, N: 36.79 %.

IR: 3338 (m), 3007 (w), 2987 (w), 2973 (m), 2922 (m), 1773 (m), 1584 (s), 1424 (vs), 1408 (vs), 977 (s), 620 (m), 584 (vs), 428 (vs).

Darstellung von [Al(Hmdma)Me₂] (29):^[551]

1 mL einer AlMe₃-Lösung (Toluol; c = 2.14 mol/L, 2.14 mmol, 1.07 Äquivalente) wurden in 10 mL Toluol gegeben und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise eine Lösung von 200 mg (1.98 mmol, 1.00 Äquivalente) H₂mdma in 10 mL Et₂O gegeben. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Lösung über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum bei 60°C sublimiert. Es wurden 162 mg (1.03 mmol, 52 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.10 (s, 6 H, AlMe₂), 1.78 (s, 3 H, MeC), 2.21 (s, 6 H, NMe₂), 3.30 (bs, 1 H, NH).

HR-EL-MS: berechnet für C₆H₁₆AlN₃: 157.1160 m/z, gefunden: 157.1158 m/z.

IR: 3285 (b), 3009 (w), 2984 (w), 2928 (m), 2889 (w), 1578 (m), 1418 (m), 1182 (m), 984 (m), 736 (s), 674 (vs), 651 (s), 624 (s), 588 (m), 538 (m).

Darstellung von [Al(Hmdma)₂Me] (30):^[551]

0.5 mL einer AlMe₃-Lösung in Toluol (c = 2.14 mol/L, 1.07 mmol, 1.00 Äquivalente) wurden mit 10 mL Toluol verdünnt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 217 mg (2.15 mmol, 2.00 Äquivalente) H₂mdma in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Feinvakuum bei 70°C sublimiert. Es wurden 130 mg (0.54 mmol, 50 %) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 0.05 (s, 3 H, AlMe), 1.84 (s, 6 H, CMe), 2.25 (s, 12 H, NMe₂), 3.49 (bs, 2 H, NH).

Darstellung von [Ga(Hmdma)₂H] (31):

336 mg (1.91 mmol, 1.25 Äquivalente) GaCl₃ wurden in 10 mL Et₂O gelöst und bei -78 °C zu einer Suspension von 236 mg (29.68 mmol, 19.43 Äquivalente) LiH getropft. Die Suspension wurde unter Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend (ohne Celite) über eine G4-Fritte in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben filtriert, wobei der verbliebene Filterkuchen zweimal mit 5 mL, auf -78 °C vorgekühlten, Et₂O extrahiert wurde. Die klare LiGaH₄-Lösung wurde bei -78 °C portionsweise mit 144 mg (1.51 mmol, 1.00 Äquivalent) Me₃N·HCl versetzt und die erhaltene Suspension unter langsamen Erwärmen so lange gerührt, bis die Gasentwicklung (H₂) beendet war. Anschließend wurde erneut auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 306 mg (3.02 mmol, 2.00 Äquivalente) H₂mdma in 15 mL Et₂O hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entnommen und die farblose

Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde anschließend im Feinvakuum getrocknet und der verbleibende Feststoff mit 25 mL Benzol versetzt. Die Suspension wurde über Celite filtriert, der Filterkuchen dreimal mit 5 mL Benzol extrahiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit 5 mL Hexan aufgeschlämmt und nach Dekantieren und Trocknen des verbleibenden Feststoffes wurden 170 mg (0.63 mmol, 42 %) eines feinen, farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.75 (s, 6 H, MeC), 2.30 (s, 12 H, NMe_2), 3.58 (bs, 2 H, NH), 4.97 (bs, 1 H, GaH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 20.7 (MeC), 48.3 (NMe_2), 164.7 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{GaN}_6$: 270.1084 m/z, gefunden: 270.1083 m/z.

IR: 3328 (m), 2961 (m), 2911 (m), 2879 (m), 1867 (s), 1580 (vs), 1413 (vs), 985 (s), 587 (s), 540 (s), 503 (s).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{Hmdma})\text{Me}_2]$ (32):^[551]

340 mg (2.96 mmol, 1.00 Äquivalente) GaMe_3 wurden bei 77 K in einem Schlenkkolben einkondensiert und mit 10 mL Toluol versetzt. Nach Auftauen der Lösung auf -78°C wurden 299 mg (2.96 mmol, 1.00 Äquivalente) gelöst in 10 mL Toluol tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Feinvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum sublimiert. Ausbeute: 503 mg (2.51 mmol, 85 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.15 (s, 6 H, GaMe_2), 1.64 (s, 3 H, MeC), 2.21 (s, 6 H, NMe_2), 3.35 (bs, 1 H, NH).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{GaN}_3$: 199.0600 m/z, gefunden: 199.0607 m/z.

Darstellung von $[\text{In}(\text{Hmdma})_2\text{Me}]$ (33):^[551]

150 mg (0.94 mmol, 1.00 Äquivalente) InMe_3 wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 202 mg (2.00 mmol, 2.13 Äquivalente) H_2mdma in 10 mL Toluol versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Nach Trocknen des verbleibenden Feststoffes im Feinvakuum bei 60°C wurden 220 mg (0.90 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.05 (s, 6 H, InMe), 1.84 (s, 6 H, MeC), 2.25 (s, 12 H, NMe_2), 3.49 (bs, 2 H, NH).

Darstellung von $[\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (34):

5.00 mL einer AlMe_3 -Lösung in Toluol (2.14 mol/L, 10.70 mmol, 1.00 Äquivalent) wurden auf -78°C gekühlt und mit 1.35 g (1.17 mmol, 1.10 Äquivalente) Hdama versetzt. Der sich zu Beginn bildende farblose Niederschlag löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur langsam unter Gasentwicklung auf. Anschließend wurde bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert und

die verbleibende flüssige Phase bei 68°C/15 mbar destilliert. Es wurden 1.31 g (7.71 mmol, 72 %) einer klaren, leicht viskosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.49 (s, 6 H, AlMe_2), 1.62 (s, 3 H, MeC), 2.19 (s, 6 H, NMe_2), 2.47 (s, 3 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -11.5 (b, AlMe_2), 15.5 (MeC), 30.6 (NMe), 48.2 (NMe_2), 167.9 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{AlN}_3$: 171.1316 m/z, gefunden: 171.1321 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung zu flüchtig ist für die Probenvorbereitung.

IR: 3005 (w), 2925 (m), 2890 (w), 2815 (w), 1556 (vs), 1398 (s), 1350 (m), 1191 (s), 936 (m), 873 (m), 712 (s), 676 (vs), 643 (s), 592 (m), 546 (m).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (35):

1.34 g (11.65 mmol, 1.00 Äquivalent) GaMe_3 wurden bei 77 K in einen Schlenkkolben einkondensiert und mit 10 mL Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf -78°C wurden 1.33 g (11.56 mmol, 0.99 Äquivalente) Hdama hinzugegeben. Der sich zu Beginn bildende farblose Feststoff löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur langsam unter Gasentwicklung auf. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert, die verbleibende ölige Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck (15 mbar, 73°C) destilliert. Es wurden 1.40 g (6.54 mmol, 56 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.21 (s, 6 H, GaMe_2), 1.68 (s, 3 H, MeC), 2.21 (s, 6 H, NMe_2), 2.57 (s, 3 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -8.9 (GaMe_2), 15.5 (MeC), 32.0 (NMe), 49.1 (NMe_2), 166.1 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{GaN}_3$: 213.0757 m/z, gefunden: 213.0766 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung zu flüchtig ist für die Probenvorbereitung.

IR: 3003 (w), 2927 (m), 2888 (m), 2810 (w), 1552 (vs), 1422 (s), 1398 (s), 1192 (m), 942 (m), 569 (s), 536 (s).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{dama})(\text{NMe}_2)_2]$ (36):

1.33 g (26.10 mmol, 3.00 Äquivalente) LiNMe_2 wurden in 20 mL Et_2O suspendiert und die farblose Suspension bei -78°C mit einer Lösung von 1.53 g (8.69 mmol, 1.00 Äquivalent) GaCl_3 in 10 mL Et_2O versetzt. Nach Entnahme des Kühlbades wurde die gelbliche Suspension eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.00 g (8.69 mmol, 1.00 Äquivalent) Hdama in 10 mL Et_2O hinzugegeben und die gelbe Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die blassgelbe Suspension wurde zentrifugiert, die klare flüssige Phase dekantiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Nach Umkondensieren des verbleibenden Öles bei 1 mbar/100°C wurden 1.71 g (6.28 mmol, 72 %) einer farblosen, leichtviskosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.67 (s, 3 H, MeC), 2.27 (s, 6 H, NNMe_2), 2.60 (s, 3 H, NMe), 2.85 (s, 12 H, $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 16.2$ (*MeC*), 32.9 (*NMe*), 43.2 ($\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$), 48.4 (*NMe*), 167.1 (*MeC*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{GaN}_5$: 271.1288 m/z, gefunden: 271.1282 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung zu flüchtig ist für die Probenvorbereitung.

IR: 2935 (m), 2862 (m), 2808 (s), 2761 (vs), 1556 (vs), 1397 (s), 1351 (m), 1260 (m), 1181 (vs), 965 (vs), 941 (s), 870 (m), 853 (m), 632 (m), 570 (m).

Darstellung von $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ (37):

230 mg (1.44 mmol, 1.00 Äquivalent) InMe_3 wurden in 10 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 182 mg (1.58 mmol, 1.10 Äquivalente) Hdama versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Nach Sublimation des verbliebenen farblosen Feststoffes bei 70°C im Feinvakuum wurden 310 mg (1.19 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -0.08$ (s, 6 H, InMe_2), 1.82 (s, 3 H, *NMe*), 2.20 (s, 6 H, *NMe*), 2.64 (s, 3 H, *NMe*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -8.8$ (InMe_2), 16.8 (*MeC*), 34.4 (*NMe*), 49.4 (*NMe*), 167.2 (*MeC*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{InN}_3$: 259.0540 m/z, gefunden: 259.0540 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{InN}_3$ ($M = 259.06$ g/mol):

berechnet: C: 32.45 %, H: 7.00 %, N: 16.22 %.

gefunden: C: 31.91 %, H: 6.85 %, N: 16.64 %.

IR: 2958 (m), 2910 (m), 2852 (m), 2891 (m), 1526 (vs), 1406 (vs), 1352 (s), 1181 (m), 1154 (m), 1119 (s), 965 (s), 864 (s), 689 (s), 641 (vs), 486 (vs), 466 (vs).

Darstellung von $[\text{BH}_3\{\text{B}(\text{dapa})\text{H}_2\}-\kappa\text{M}]$ (38):^[150]

6 mL einer BH_3 -Lösung in THF (1.00 mol/L, 6.00 mmol, 2.40 Äquivalente) wurden bei Raumtemperatur mit 360 mg (2.52 mmol, 1.00 Äquivalente) Hdapa versetzt. Die Lösung wurde weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Die zurückbleibende ölige Substanz wurde mit 10 mL Hexan aufgenommen und das sich bildene Zwei-Phasen-System (flüssig-flüssig) auf -84°C gekühlt. Nach 24 Stunden setzten sich farblose Kristalle ab. Die überstehende Lösung wurde bei -84°C dekantiert und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 89 mg (0.53 mmol, 21 %) eines farblosen Feststoffes erhalten. In den NMR-Spektren können noch deutliche Verunreinigungen ($\text{B}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ als Spaltprodukt aus dem $[\text{BH}_3(\text{THF})]$ -Komplex) erkannt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 0.87$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.73 (s, 3 H, *CMe*), 2.51 (s, 6 H, *NMe*), 3.05 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 14.0$ (*CMe*), 21.7 (CHMe_2), 46.4 (CHMe_2), 50.7 (*NMe*), 162.1 (*CMe*).

HR-EI-MS: Molekülionenpeak bzw. Fragmente nicht zu identifizieren aufgrund deutlicher Verunreinigungen durch $B(O^tBu)_3$.

Elementaranalyse: Unbefriedigende Ergebnisse aufgrund nicht zu entfernender $B(O^tBu)_3$ -Reste im Produkt.

IR: 2957 (w), 2934 (w), 2873 (w), 2362 (w), 2312 (w), 2272 (w), 1621 (w), 1578 (m), 1484 (w), 1415 (s), 1329 (vs), 1296 (m), 1260 (m), 1233 (w), 1216 (w), 1169 (w), 1125 (m), 1071 (w), 1028 (w), 1001 (w), 960 (w), 761 (w), 665 (m), 610 (w).

Darstellung von $[Al(dapa)(\mu-H)H]_2$ (39):^[150]

88 mg (2.32 mmol, 1.2 eq) $LiAlH_4$ wurden in 15 mL Diethylether gelöst und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. 189 mg (2.0 mmol; 1.16 Äquivalente) $NMe_3 \cdot HCl$ wurden portionsweise zu dem Gemisch gegeben und dieses langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwanzig Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 283 mg (1.98 mmol, 0.99 Äquivalente) Hdapa tropfenweise bei $0^\circ C$ hinzu gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der feine, ausgefallene Feststoff wurde über CeliteTM abfiltriert. Das leicht trübe Filtrat wurde komplett eingedampft, wobei ein farbloser Feststoff zurück blieb. Dieser wurde bei $40^\circ C$ und vermindertem Druck sublimiert, wodurch 116 mg (0.68 mmol; 34 %) des gewünschten Produktes als farblose Kristalle erhalten wurden.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 6 H, $CHMe_2$), 1.66 (s, 3 H, CMe), 2.28 (s, 6 H, NMe_2), 3.16 (sept, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, $CHMe_2$), 4.55 (bs, 2 H, AlH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ /ppm = 15.8 (CMe), 25.5 ($CHMe_2$), 46.7 ($CHMe_2$), 49.1 (NMe_2), 166.3 (CMe).

HR-EI-MS: berechnet für $C_7H_{18}AlN_3$: 171.1316 m/z, gefunden: 171.1318 m/z.

Elementaranalyse: für $C_7H_{18}AlN_3$ ($M = 171.22$ g/mol).

berechnet: C: 49.10 %, H: 10.60 %, N: 24.52 %.

gefunden: C: 48.73 %, H: 11.00 %, N: 24.34 %.

IR: 2964 (w), 2924 (w), 1831 (m), 1545 (vs), 1464 (w), 1449 (w), 1417 (w), 1393 (s), 1344 (st), 1224 (w), 1190 (m), 1177 (m), 1124 (w), 1055 (w), 1021 (m), 1002 (m), 932 (m), 893 (w), 834 (s), 677 (s), 637 (m), 618 (m), 549 (vs), 528 (vs), 488 (s), 433 (m).

Darstellung von $[Al(dapa)H(AlH_4)]$ (40):^[150]

165 mg (4.35 mmol, 2.16 Äquivalente) $LiAlH_4$ wurden in 20 mL Diethylether gelöst und die klare Lösung auf $-78^\circ C$ gekühlt. Zu der Lösung wurden bei $-78^\circ C$ 392 mg (4.10 mmol, 2.04 Äquivalente) $NMe_3 \cdot HCl$ in kleinen Portionen hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe weitere 30 Minuten bei $-78^\circ C$ gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem keine weitere Gasentwicklung zu beobachten war, wurde die Suspension auf $0^\circ C$ gekühlt und unter Rühren mit 288 mg (2.01 mmol, 1.00 Äquivalent) Hdama versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde über Celite filtriert und das erhaltene klare Filtrat im Feinvakuum eingedampft. Der

zurückbleibende Feststoff wurde mit 15 mL eines 2:1-Gemisches aus Hexan/Diethylether aufgenommen und über einen Spritzenfilter wurde die Suspension geklärt. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum ergaben 167 mg (0.83 mmol, 42 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ /ppm = 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.77 (s, 3 H, CMe), 2.41 (s, 6 H, NMe_2), 2.98 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1 H, CHMe_2), 4.32 (bs, 5 H, AlH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ /ppm = 15.9 (CMe), 24.7 (CHMe_2), 47.0 (CHMe_2), 48.8 (NMe_2), 168.4 (CMe).

IR: 2966 (w), 2932 (w), 1758 (m), 1529 (m), 1424 (m), 1363 (w), 1259 (w), 1234 (w), 1199 (w), 1174 (w), 1096 (m), 983 (m), 754 (vs), 711 (vs), 671 (vs), 637 (vs), 532 (m), 489 (m), 459 (m).

Darstellung von $[\text{Al}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (41):^[150]

292 mg (4.06 mmol, 1.00 Äquivalent) AlMe_3 wurden in 10 mL Toluol vorgelegt und bei 0°C wurden zu der Lösung 568 mg (4.00 mmol, 1.00 Äquivalent) Hdapa hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 17 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über CeliteTM filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 10 mL Hexan aufgenommen und die Lösung durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ca. 5 mL eingengt und die Lösung bei -23°C gelagert. Die klare überstehende Lösung wurde von dem ausgefallenen Feststoff dekantiert und der zurückbleibende Feststoff wurde im Feinvakuum bei 50°C sublimiert. Es wurden 527 mg (2.65 mmol, 66%) eines feinen kristallinen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ /ppm = -0.43 (s, 6 H, AlMe_2), 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.70 (s, 3 H, CMe), 2.19 (s, 6 H, NMe_2), 3.21 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ /ppm = -8.9 (AlMe_2), 16.1 (CMe), 25.6 (CHMe_2), 46.3 (CHMe_2), 48.1 (NMe_2), 166.0 (CMe).

HR-EL-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{AlN}_3$: 199.1629 m/z, gefunden: 199.1625 m/z.

Elementaranalyse: für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{AlN}_3$ ($M = 199.27$ g/mol).

berechnet: C: 54.25 %, H: 11.13 %, N: 21.09 %.

gefunden: C: 52.54 %, H: 11.34 %, N: 21.87 %.

IR: 2963 (w), 2928 (w), 1549 (s), 1469 (w), 1450 (w), 1424 (m), 1399 (st), 1365 (w), 1350 (m), 1260 (m), 1235 (w), 1193 (s), 1092 (m), 1014 (st), 934 (w), 892 (w), 863 (w), 848 (w), 798 (s), 699 (m), 675 (vs), 623 (m), 591 (m).

Darstellung von $[\text{GaH}_3\{\text{Ga}(\text{dapa})\text{H}_2\}_x\text{N}]$ (42):^[150]

501 mg (63.02 mmol, 32.15 Äquivalente) LiH wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und die Suspension auf -78°C gekühlt. Zu der farblosen Suspension wurde eine Lösung von 690 mg (3.92 mmol, 2.00 Äquivalente) GaCl_3 in 5 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über eine G4-Fritte filtriert und das klare Filtrat

auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 396 mg (4.14 mmol, 2.11 Äquivalente) $\text{NMe}_3\cdot\text{HCl}$ in kleinen Portionen zu der klaren Lösung gegeben. Die Suspension wurde eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (ca. 1 Stunde). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 280 mg (1.96 mmol, 1.00 Äquivalent) Hdapa langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des klaren Filtrates wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 69 mg (0.24 mmol, 12 %) eines grau gefärbten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ /ppm = 0.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, 6 H, CHMe_2), 1.90 (s, 3 H, CMe), 2.38 (s, 6 H, NMe_2), 3.08 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CHMe_2), 5.12 (bs, 3 H, GaH_3), 5.61 (bs, 2 H, GaH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ /ppm = 16.2 (CMe), 24.5 (CHMe_2), 48.0 (CHMe_2), 50.2 (NMe_2), 166.8 (CMe).

IR: 2961 (w), 2929 (w), 1861 (m), 1542 (vs), 1447 (m), 1424 (w), 1399 (s), 1365 (w), 1232 (w), 1194 (w), 1177 (m), 1123 (m), 942 (m), 893 (w), 742 (vs), 706 (vs), 532 (m), 655 (m), 622 (m).

Darstellung von $[\text{Ga}(\text{dapa})\text{Me}_2]$ (43):^[150]

350 mg (1.99 mmol, 1.00 Äquivalente) GaCl_3 wurden in 20 mL Diethylether vorgelegt und mit 4.0 mL einer MeLi -Lösung in Diethylether (1.555 mol/L; 6.22 mmol, 3.1 Äquivalente) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C wurden 290 mg (2.02 mmol, 1.02 Äquivalente) Hdapa tropfenweise hinzu gegeben, das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT aufgewärmt und für 3 Tage gerührt. Die Suspension wurde über CeliteTM filtriert und die erhaltene klare Lösung wurde im Feinvakuum trockengezogen. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde im Feinvakuum bei 40°C sublimiert. Es wurden 368 mg (1.52 mmol, 76 %) des gewünschten Produktes als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ /ppm = -0.10 (s, 6 H, GaMe_2), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, 6 H, CHMe_2), 1.77 (s, 3 H, CMe), 2.21 (s, 6 H, NMe_2), 3.38 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ /ppm = -6.0 (GaMe_2), 16.1 (CMe), 25.9 (CHMe_2), 47.1 (CHMe_2), 48.9 (NMe_2), 164.0 (CMe).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{GaN}_3$: 241.1070 m/z, gefunden: 241.1059 m/z.

Elementaranalyse: für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{GaN}_3$ (M = 242.01 g/mol).

berechnet: C: 44.67 %, H: 9.16 %, N: 17.36 %.

gefunden: C: 43.82 %, H: 9.70 %, N: 17.68 %.

IR: 3007 (w), 2961 (m), 2927 (m), 1542 (s), 1471 (m), 1449 (s), 1424 (vs), 1400 (m), 1352 (w), 1341 (w), 1232 (w), 1193 (st), 1177 (m), 1121 (m), 1096 (w), 1060 (w), 1033 (w), 1004 (m), 942 (m), 891 (w), 842 (w), 749 (m), 710 (m), 681 (m), 626 (m), 560 (st), 538 (vs), 425 (m).

Darstellung von [In(dapa)Me₂] (44):^[150]

333 mg (2.08 mmol, 1.00 Äquivalente) Trimethylindium wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei -78°C tropfenweise mit 310 mg (2.17 mmol, 1.08 Äquivalente) Hdapa versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden lang bei -78°C gerührt, anschließend auf RT aufgewärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Es bildete sich ein farbloser, feiner Niederschlag, welcher über CeliteTM abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde mit 2.5 mL Toluol gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der farblose Feststoff in 15 mL Pentan aufgenommen und die Lösung durch einen Spritzenfilter geklärt. Die klare Lösung wurde im Feinvakuum eingedampft und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum bei 65°C sublimiert. Es wurden 156 mg (0.54 mmol, 26 %) des Produktes als farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ /ppm = -0.03 (s, 6 H, InMe₂), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.86 (s, 3 H, CMe), 2.22 (s, 6 H, NMe₂), 3.49 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1 H, CHMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ /ppm = -7.1 (InMe₂), 17.3 (CMe), 27.1 (CHMe₂), 47.8 (CHMe₂), 49.4 (NMe₂), 164.4 (CMe).

HR-EL-MS: berechnet für C₉H₂₂InN₃: 287.0853 m/z, gefunden: 287.0858 m/z.

Elementaranalyse: für C₉H₂₂InN₃ (M = 287.11 g/mol).

berechnet: C: 37.65 %, H: 7.72 %, N: 14.64 %.

gefunden: C: 36.15 %, H: 7.93 %, N: 14.69 %.

IR: 2953 (m), 2917 (m), 2797 (w), 2755 (w), 1537 (s), 1471 (w), 1451 (m), 1423 (m), 1388 (s), 1359 (w), 1348 (m), 1331 (w), 1225 (w), 1184 (m), 1169 (m), 1118 (m), 1095 (w), 1053 (w), 1030 (w), 1016 (w), 1003 (m), 938 (m), 887 (w), 831 (w), 689 (m), 622 (s), 552 (m), 504 (vs), 482 (s), 422 (m).

Darstellung von Li(bdma) (45):

5.00 g (29.88 mmol, 1.00 Äquivalente) LiHMDS wurden in 40 mL Hexan gelöst. Hierzu wurden bei Raumtemperatur 5.17 g (35.85 mmol, 1.20 Äquivalente) Hbdma gegeben, wobei sich die Lösung schwach erwärmte und eine Phasentrennung (flüssig-flüssig) zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, während der sich langsam ein farbloser Feststoff bildete. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der Feststoff zweimal mit jeweils 20 mL Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurden 4.22 g (28.09 mmol, 94 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 2.57 g (17.1 mmol, 94 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 2.24 (s, 3 H, CCH₃), 2.47 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.53 (s, 12 H, N(CH₃)₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 17.3 (MeC), 48.2 (NMe₂), 50.3 (NMe₂), 170.1 (MeC).

Elementaranalyse: C₆H₁₅LiN₄ (M = 150.15 g/mol):

berechnet: C: 47.99 %, H: 10.07 %, N: 37.31 %.

gefunden: C: 47.46 %, H: 9.68 %, N: 36.35 %.

IR: 2969 (w), 2934 (w), 2840 (w), 2803 (w), 2758 (w), 1521 (vs), 1430 (m), 1395 (m), 1171 (m), 1058 (m), 1008 (m), 954 (s), 658 (s), 561 (s), 423 (m).

Darstellung von Na(bdma) (46):

1.52 g (8.27 mmol, 1.00 Äquivalent) NaHMDS wurden in 30 mL Hexan vorgelegt. Zu der farblosen Suspension wurden unter kräftigem Rühren 1.25 g (8.67 mmol, 1.05 Äquivalente) Hbdma gegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Nach Waschen mit 2 x 10 mL Hexan wurde der farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1.30 g (7.82 mmol, 95 %) eines feinpulvrigen farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₄D₈O, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.76 (s, 3 H, MeC), 2.22 (s, 6 H, NMe₂), 2.34 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₄D₈O, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.5 (MeC), 48.1 (NMe₂), 50.4 (NMe₂), 166.7 (MeC).

Elementaranalyse: C₆H₁₅N₄Na (M = 166.20 g/mol):

berechnet: C: 43.36 %, H: 9.10 %, N: 33.71 %.

gefunden: C: 40.76 %, H: 8.68 %, N: 31.52 %.

IR: 2978 (w), 2935 (m), 2840 (w), 2806 (w), 2760 (w), 1560 (w), 1518 (vs), 1431 (m), 1400 (m), 1375 (m), 1161 (m), 954 (s), 626 (m).

Darstellung von K(bdma) (47):

5.00 g (25.06 mmol, 1.00 Äquivalent) KHMDS wurden in 50 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 4.01 g (27.80 mmol, 1.11 Äquivalente) Hbdma versetzt. Während der Zugabe begann ein farbloser Feststoff auszufallen, der nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur über eine G4-Fritte abfiltriert wurde. Nach Waschen mit wenigen Portionen Hexan und Trocknen im Feinvakuum wurden 4.16 g (22.80 mmol, 91 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₄D₈O, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.75 (s, 3 H, MeC), 2.18 (s, 6 H, NMe₂), 2.44 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₄D₈O, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.2 (MeC), 48.0 (NMe₂), 50.3 (NMe₂), 166.5 (MeC).

Elementaranalyse: C₆H₁₅KN₄ (M = 182.31 g/mol):

berechnet: C: 39.53 %, H: 8.29 %, N: 30.73 %.

gefunden: C: 39.25 %, H: 8.25 %, N: 30.22 %.

IR: 2962 (w), 2924 (w), 2829 (w), 2792 (m), 2748 (m), 1511 (vs), 1426 (m), 1371 (m), 1159 (m), 947 (s), 631 (m), 455 (m).

Darstellung von [Mg(bdma)₂] (48):

5 mL einer MgBu₂-Lösung (c = 1 mol/L; Heptan, 5.00 mmol, 1.00 Äquivalent) wurden bei Raumtemperatur mit 1586 mg (11.00 mmol, 2.20 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wurde aus 20 mL siedendem Hexan umkristallisiert. Es wurden 906 mg (2.91 mmol, 58 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.27 (s, 6 H, MeC), 2.33 (s, 18 H, NMe_2), 2.46 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.4 (MeC), 47.5 (NMe_2), 48.5 (NMe_2), 50.9 (NMe_2), 170.3 (MeC).

IR: 2982 (w), 2947 (m), 2882 (w), 2841 (w), 2804 (w), 2762 (w), 1533 (vs), 1414 (s), 1384 (s), 1008 (m), 943 (s), 920 (m), 629 (s), 536 (vs), 435 (s).

Darstellung von $[\text{Si}(\text{bdma})\text{Cl}_3]$ (49):

752 mg (4.43 mmol, 1.00 Äquivalent) SiCl_4 wurden in 20 mL Dichlormethan gegeben und bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus 460 mg (4.54 mmol, 1.02 Äquivalente) Triethylamin und 650 mg (4.51 mmol, 1.02 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die klare Lösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 mL Hexan versetzt. Die resultierende Suspension wurde über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel der klaren Lösung im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 20 mL warmen Hexan (ca. 40°C) gelöst und erneut über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 350 mg (1.27 mmol, 28 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.58 (s, 3 H, MeC), 2.54 (s, 12 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 8.9 (MeC), 46.4 (NMe_2), 175.6 (MeC).

HR-EI-MS:

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Si}$: 276.0132 m/z, gefunden: 276.0128 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Si}$ (M = 277.65 g/mol):

berechnet: C: 25.95 %, H: 5.45 %, N: 20.18 %.

gefunden: C: 26.02 %, H: 5.62 %, N: 20.87 %.

IR: 2989 (w), 2957 (w), 2869 (w), 2835 (w), 2789 (w), 1607 (m), 1442 (m), 1388 (m), 1023 (m), 965 (m), 928 (m), 878 (m), 845 (m), 609 (s), 568 (s), 536 (vs), 446 (s), 419 (vs).

Darstellung von $\text{TMS}(\text{bdma})$ (50):

2.83 g (16.92 mmol, 1.00 Äquivalent) LiHMDS wurden in 40 mL Et_2O vorgelegt (Vorsicht! Exotherme Reaktion, Bildung von $\text{LiHMDS} \cdot \text{Et}_2\text{O}$!) und unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 2.51 g (17.40 mmol, 1.03 Äquivalente) Hbdma versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entnommen und die klare Lösung weitergerührt (30 min). Anschließend wurde erneut auf 0°C gekühlt und tropfenweise 2.60 mL (2.21 g, 20.34 mmol, 1.20 Äquivalente) TMSCl hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entnommen und die Suspension über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, und die verbleibende farblose Suspension unter vermindertem Druck destilliert. Das Produkt wurde bei 80°C/10 mbar als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (13.87 mmol, 82 % bezogen auf LiHMDS).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500.1 MHz, 213 K): δ/ppm = 0.34 (s, 9 H, TMS), 2.05 (s, 3 H, MeC), 2.45 (s, 6 H, NMe₂), 2.70 (s, 6 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.7 MHz, 232 K): δ/ppm = 2.5 (TMS), 13.1 (MeC), 45.0 (NMe₂), 48.4 (NMe₂), 164.3 (MeC).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 0.36 (s, 9 H, TMS), 2.07 (s, 3 H, MeC), 2.52 (bs, 12 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.7 (TMS), 13.2 (MeC), 47.0 (b, NMe), 165.3 (MeC).

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung zu flüchtig für die Probenvorbereitung ist.

HR-EI-MS: **entfällt**, da die Verbindung unter den Messbedingungen TMS⁺ absplattet. *Die Signalintensität ist zu groß, um nebenher verlässlich andere Signale zu detektieren.*

IR: 2976 (w), 2944 (w), 2893 (w), 2849 (w), 2811 (w), 2766 (w) 1598 (m), 1360 (m), 1311 (m), 1245 (m), 1099 (w), 985 (w), 837 (vs), 758 (m), 628 (w).

Darstellung von [Ge(bdma)Cl₃] (51):

230 mg (1.07 mmol, 1.00 Äquivalent) GeCl₄ wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 161 mg (1.07 mmol, 1.00 Äquivalent) Libdma in 10 mL Toluol versetzt. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert, die klare Lösung dekantiert und der Filterkuchen dreimal mit jeweils 10 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten flüssigen Phasen wurden im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, der verbliebene Feststoff mit 20 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 167 mg (0.52 mmol, 49 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 1.73 (s, 3 H, MeC), 2.29 (s, 6 H, NMe₂), 2.70 (s, 6 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.9 (MeC), 45.9 (NMe₂), 47.3 (NMe₂), 167.0 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₆H₁₅Cl₃GeN₄: 321.9574 m/z, gefunden: 321.9563 m/z.

Elementaranalyse: C₆H₁₅Cl₃GeN₄ (M = 322.21 g/mol):

berechnet: C: 22.37 %, H: 4.69 %, N: 17.39 %.

gefunden: C: 22.39 %, H: 4.74 %, N: 17.91 %.

IR: 2980 (w), 2935 (m), 2886 (m), 2797 (m), 1658 (w), 1590 (vs), 1378 (vs), 1331 (vs), 999 (s), 944 (vs), 864 (m), 641 (m).

Darstellung von [Sn(bdma)(HMDS)] (52):

4,27 g (9.72 mmol, 1.00 Äquivalent) Sn(HMDS)₂ wurden in 50 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1,54 g (10.69 mmol, 1.10 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, während der sich die Farbe der Lösung von orangefarben nach blassgelb änderte. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der

verbleibende, nahezu farblose Feststoff bei 60°C im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 4.02 g (9.52 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): 0.33 (s, 18 H, *TMS*), 1.96 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 2.49 (s, 3 H), 2.55 (bs, 6 H).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500.1 MHz, 200 K): δ/ppm = 0.41 (s, 9 H, *TMS*), 0.51 (s, 9 H, *TMS*), 1.96 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 2.29 (s, 3H), 2.40 (s, 3 H), 2.63 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 6.6 (*TMS*), 16.2 (*MeC*), 47.9 (*NMe_2*), 49.4 (*NMe_2*), 51.4 (b, *NMe_2*), 171.0 (*MeC*).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.7 MHz, 200 K): δ/ppm = 5.8 (*TMS*), 7.0 (*TMS*), 16.8 (*MeC*), 47.4 (*NMe_2*), 48.9 (*NMe_2*), 50.3 (*NMe_2*), 52.0 (*NMe_2*), 170.8 (*MeC*).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 149.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 33.70.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Sn}$ ($M = 422.30 \text{ g/mol}$):

berechnet: C: 34.13 %, H: 7.88 %, N: 16.58 %.

gefunden: C: 33.39 %, H: 7.68 %, N: 16.59 %.

IR: 2940 (m), 2848 (w), 2808 (w), 2763 (w), 1553 (s), 1383 (s), 1245 (s), 922 (vs), 864 (vs), 833 (vs), 669 (s), 621 (m), 546 (m), 507 (m), 457 (m), 407 (m).

Darstellung von $[\text{Sn}(\text{bdma})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (53):

2.52 g (8.54 mmol, 1.00 Äquivalent) $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ wurden in 30 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.08 g (21.36 mmol, 2.50 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei 60°C gerührt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur über Celite filtriert und das Lösungsmittel anschließend im Feinvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Nach Auflösen des zurückbleibenden Feststoffes in ca. 5 mL Pentan und erneutem Abdampfen des Lösungsmittels konnten 3.83 g (7.77 mmol, 91 %) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.09 (s, 6 H, *CMc*), 2.46 (s, 12 H, *NMe_2*), 2.64 (s, 12 H, *NMe_2*), 2.93 (s, 12 H, *NMe_2*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 11.3 (*MeC*), 43.2 (*NMe_2*), 47.5 (*NMe_2*), 48.3 (*NMe_2*), 172.1 (*MeC*).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 149.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -428.69 ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{Sn}$ ($M = 493.28 \text{ g/mol}$):

berechnet: C: 38.96 %, H: 8.58 %, N: 28.39 %.

gefunden: C: 38.40 %, H: 8.16 %, N: 28.08 %.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{Sn}$: 494.2616 m/z, gefunden: 494.2624 m/z.

IR: 2946 (m), 2853 (m), 2811 (m), 2753 (s), 1531 (s), 1462 (s), 1440 (vs), 1404 (s), 1173 (s), 948 (vs), 584 (s), 544 (s), 510 (s), 463 (m).

Darstellung von $[\text{Sn}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (54):

600 mg (1.22 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Sn}(\text{bdma})_2(\text{NMe}_2)_2]$ wurden in 5 mL Hexan gelöst und mit 300 mg (2.76 mmol, 2.26 Äquivalente) TMSCl versetzt. Die Lösung wurde auf 60°C erwärmt und gerührt (6 h). Anschließend wurde die Lösung im Ölbad langsam über Nacht auf

Raumtemperatur abgekühlt, die überstehende Lösung dekantiert und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 400 mg (0.84 mmol, 68 %) des grobkristallinen schwefelgelben Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.97 (s; d, $^4J_{\text{SnH}}$ = 8.6 Hz, 6 H, MeC), 2.43 (bs, 12 H, NMe₂), 2.88 (bs, 12 H, NMe₂). *Aufgrund der Kopplung zu dem NMR-aktiven Kern ^{119}Sn sind bei dem Singulett bei 1.97 ppm zwei Satelliten zu beobachten.*

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500.1 MHz, 190 K): δ/ppm = 1.94 (s, 6 H, MeC), 2.06 (bs, 6 H, NMe₂), 2.64 (bs, 6 H, NMe₂), 2.85 (bs, 6 H, NMe₂), 2.93 (bs, 6 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 11.4 (pt, $^3J_{\text{CSn}}$ = 45.0 Hz, MeC), 48.3 (NMe₂), 171.9 (MeC).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.7 MHz, 190 K): δ/ppm = 11.4 (MeC), 48.1 (NMe₂), 48.5 (NMe₂), 171.6 (MeC).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 149.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -524.48.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Sn}$: 476.0992 m/z, gefunden: 476.0984 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Sn}$ (M = 476.04 g/mol):

berechnet: C: 30.28 %, H: 6.35 %, N: 23.54 %.

gefunden: C: 30.37 %, H: 6.86 %, N: 23.26 %.

IR: 2986 (w), 2954 (m), 2923 (w), 2863 (m), 2824 (w), 2785 (w), 1531 (m), 1464 (s), 1442 (vs), 1394 (s), 1160 (m), 1014 (m), 965 (vs), 668 (m), 586 (s), 547 (m), 465 (m).

Darstellung von [As(bdma)Cl₂] (55):

190 mg (1.26 mmol, 1.10 Äquivalente) Libdma wurden in 10 mL Et₂O vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 274 mg (2.52 mmol, 2.20 Äquivalente) TMSCl versetzt. Die Suspension wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 208 mg (1.15 mmol, 1.00 Äquivalente) AsCl₃ in 10 mL Et₂O gegeben. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit 40 mL Toluol aufgenommen, kurz erwärmt und die erhaltene Suspension über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 258 mg (0.90 mmol, 78 %) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.73 (s, 3 H, MeC), 1.95 (s, 6 H, NMe₂), 3.08 (s, 6 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.6 (MeC), 45.9 (NMe₂), 46.0 (NMe₂), 168.4 (MeC).

HR-EI-MS: **nicht möglich**, wahrscheinlich aufgrund der aus der polymeren Struktur resultierenden geringen Flüchtigkeit.

ESI-MS: **nicht möglich**, Spektrum zeigt nur protonierten Liganden.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsCl}_2\text{N}_4$ (M = 289.04 g/mol):

berechnet: C: 24.93 %, H: 5.23 %, N: 19.38 %.

gefunden: C: 25.35 %, H: 5.61 %, N: 19.05 %.

IR: 2940 (m), 2895 (m), 2794 (w), 1606 (s), 1451 (m), 1436 (m), 1419 (m), 1374 (s), 1304 (vs), 1023 (m), 1002 (m), 947 (vs), 622 (s), 555 (m), 509 (m).

Darstellung von [Sb(bdma)Cl₂] (56):

470 mg (2.06 mmol, 1.01 Äquivalente) SbCl₃ wurden in 10 mL Et₂O gelöst und bei -78°C mit einer Lösung von 373 mg (2.05 mmol, 1.00 Äquivalent) Kbdma in 20 mL THF versetzt. Nach der Kältebadentnahme begann sich die Suspension langsam gelb zu färben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff mit 30 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt. Die Suspension wurde zentrifugiert und nach Dekantieren der klaren flüssigen Phase wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit 30 mL Toluol aufgeschlämmt, im Wasserbad gelinde erwärmt und die erhaltene Suspension über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten (508 mg, 1.51 mmol, 74 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.84 (s, 3 H, MeC), 1.98 (s, 6 H, NMe₂), 3.10 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.3 (MeC), 46.4 (NMe₂), 47.1 (NMe₂), 171.7 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₆H₁₅Cl₂N₄Sb: 333.9712 m/z, gefunden: 333.9703 m/z.

Elementaranalyse: C₆H₁₅Cl₂N₄Sb (M = 335.88 g/mol):

berechnet: C: 21.46 %, H: 4.50 %, N: 16.68 %.

gefunden: C: 21.36 %, H: 5.05 %, N: 16.91 %.

IR: 2975 (w), 2936 (m), 2884 (m), 2792 (w), 1589 (s), 1451 (m), 1435 (m), 1418 (s), 1374 (s), 1305 (vs), 944 (vs), 622 (m), 548 (s), 499 (m), 452 (m), 406 (w).

Darstellung von [Ti(bdma)(NMe₂)₃] (57):

221 mg (0.98 mmol, 1.00 Äquivalent) Ti(NMe₂)₄ wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit 284 mg (1.97 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die klare gelbe Lösung wurde anschließend über Nacht bei 60°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 294 mg (0.91 mmol, 93 %) eines intensivgelben Öls erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.25 (s, 3 H, MeC), 2.74 (bs, 12 H, N-NMe₂), 3.12 (s, 18 H, Ti-NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 15.0 (MeC), 46.0 (Ti-NMe₂), 47.3 (bs, N-NMe₂).

Das ¹³C-NMR-Signal für den quartären Kohlenstoff des Liganden konnte bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Ligandendynamik nicht beobachtet werden, was sich auch in den extremen Signalverbreiterungen bei 2.74 ppm (¹H-NMR) und 47.3 ppm (¹³C-NMR) niederschlägt.

¹H-NMR (C₆D₅CD₃, 500.1 MHz, 232 K): δ/ppm = 2.38 (s, 3 H, MeC), 2.57 (s, 6 H, N-NMe₂), 2.97 (s, 6 H, N-NMe₂), 3.12 (s, 18 H, Ti-NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.8 MHz, 232 K): $\delta/\text{ppm} = 15.1$ (MeC), 45.4 (N-NMe₂), 46.0 (Ti-NMe₂), 48.7 (N-NMe₂), 163.1 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{Ti}$: 323.2278 m/z, gefunden: 323.2272 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung die für die CHN-Analyse vorgesehenen Zinntiegel korrodiert.

IR: 2965 (w), 2939 (w), 2839 (m), 2807 (m), 2761 (m), 1580 (m), 1359 (m), 1316 (s), 1242 (m), 1052 (m), 944 (vs), 583 (s), 559 (s), 448 (m).

Darstellung von $[\text{Ti}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (58):

Variante a):

201 mg (1.06 mmol, 1.00 Äquivalent) TiCl_4 wurden in 10 mL Toluol gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung wurde eine Lösung von 318 mg (2.12 mmol, 2.00 Äquivalente) $\{\text{Libdma}\}_x$ in 10 mL THF gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittelgemisch im Feinvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Die rotbraune Suspension wurde über Celite filtriert und der Filterkuchen mit ca. 40 mL Toluol in kleinen Portionen extrahiert. Das tiefrote Filtrat wurde auf ca. 15 mL eingeeengt und mit 50 mL Hexan versetzt, woraufhin das Produkt ausfiel. Nach Filtration und Trocknen im Feinvakuum wurden 335 mg (0.83 mmol, 78 %) eines orangefarbenen Feststoff erhalten.

Variante b):

540 mg (1.93 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Ti}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{NHMe}_2)_2]$ wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst. Die rote Lösung wurde bei Raumtemperatur mit 612 mg (4.24 mmol, 2.20 Äquivalente) Hbdma versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die sich gebildete Suspension mit 30 mL Pentan versetzt und die Suspension über eine G4-Fritte filtriert. Nach Trocknen des verbleibenden roten Pulvers wurden 710 mg (1.76 mmol, 91 %) eines roten Feststoffes erhalten.

Variante c):

125 mg (0.60 mmol, 1.00 Äquivalent) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ wurden in 10 mL Toluol gelöst und mit 174 mg (1.21 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die sich bildende rote Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 Stunden bei -23°C gelagert. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung, Waschen des roten Feststoffes mit 10 mL Pentan und Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum wurden 222 mg (0.55 mmol, 91 %) des Produktes erhalten.

Zersetzungspunkt: 175°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 1.58$ (s, 6 H, MeC), 2.07 (s, 6 H, NMe₂), 2.54 (s, 6 H, NMe₂), 2.95 (s, 6 H, NMe₂), 3.48 (s, 6 H, NMe₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 14.9$ (MeC), 42.9 (NMe₂), 45.6 (NMe₂), 53.4 (NMe₂), 54.2 (NMe₂), 162.5 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Ti}$: 404.1450 m/z, gefunden: 404.1448.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ti}$ (M = 405.19 g/mol):

berechnet: C: 35.57 %, H: 7.46 %, N: 27.65 %, Cl: 17.50 %.

gefunden: C: 35.19 %, H: 7.46 %, N: 27.62 %, Cl: 17.71 %.

IR: 3027 (w), 2960 (w), 2909 (m), 2861 (m), 2813 (w), 1586 (s), 1375 (s), 1321 (vs), 937 (vs), 852 (s), 826 (s), 610 (s), 509 (m), 429 (s).

Darstellung von [Ti(bdma)Cl₃(py)] (59):

322 mg (1.70 mmol, 1.00 Äquivalent) TiCl₄ wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und bei -8°C mit 551 mg (2.55 mmol, 1.50 Äquivalente) TMSbdma versetzt. Die sich tiefrotbraunfärbende Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, während der ein tiefrotbrauner Niederschlag ausfiel. Die flüchtigen Bestandteil wurden im Feinvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit 10 mL Pentan gewaschen. Nach erneutem Trocknen im Feinvakuum wurde der Feststoff in 10 mL Dichlormethan suspendiert und mit 0,5 mL Pyridin versetzt, woraufhin sich eine klare tiefrote Lösung bildete. Die Lösung wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über einen Spritzenfilter geklärt, die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mit 10 mL Pentan gewaschen. Nach erneutem Trocknen im Feinvakuum wurden 538 mg (1.43 mmol, 84 %) eines roten Feststoffes erhalten:

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.20 (s, 3 H, MeC), 3.24 (s, 6 H, NMe₂), 3.32 (s, 6 H, NMe₂), 7.40 – 7.50 (m, 2 H, *m*-py), 7.80 – 7.90 (m, 1 H, *p*-py), 9.20 – 9.40 (m, 2 H, *o*-py).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 13.2 (MeC), 48.1 (NMe₂), 53.6 (NMe₂), 124.1 (*m*-py), 139.0 (*p*-py), 152.1 (*o*-py), 161.5 (MeC).

HR-EI-MS: **nicht möglich**, da die Verbindung im Hochvakuum das koordinierte Pyridin verliert.

ESI-MS: **nicht möglich**, im Spektrum ist nur freier Ligand zu identifizieren.

Elementaranalyse: C₁₁H₂₀Cl₃N₅Ti (M = 376.54 g/mol):

berechnet: C: 35.09 %, H: 5.36 %, N: 18.60 %.

gefunden: C: 34.32 %, H: 5.36 %, N: 18.73 %.

IR: 3111 (w), 3056 (w), 2997 (w), 2963 (w), 2932 (w), 1602 (m), 1443 (m), 1382 (m), 1336 (s), 944 (s), 851 (m), 767 (m), 696 (s), 633 (m), 605 (m), 432 (vs).

Darstellung von [Zr(bdma)₂(NMe₂)₂] (60):

407 mg (0.76 mmol, 1.00 Äquivalent) [Zr(NMe₂)₃(μ-NMe₂)₂] wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 439 mg (3.04 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite™ filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Trocknen des verbleibenden Feststoffes bei 60 °C wurden 580 mg (1.37 mmol, 90 %) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Verbindung 60 liess sich durch Sublimation oder Umkristallisation nicht aufreinigen. In den NMR-Spektren erscheinen deswegen mehrere Signale, die nicht zugeordnet werden können, HR-EI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigen unter anderem das Vorliegen von [Zr(bdma)₃(NMe₂)] (61).

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.20 (s, 6 H, CMe), 2.49 (s, 24 H, NMe₂), 3.38 (s, 12 H, NMe₂).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 10.0$ (MeC), 20.6 (NMe₂), 45.4 (NMe₂), 49.3 (NMe₂), 180.0 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{Zr}$ (**60**): 464.2641 m/z, gefunden: 464.2642 m/z.

berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{N}_{13}\text{Zr}$ (**61**): 563.3437 m/z, gefunden: 563.3427 m/z.

Darstellung von $[\text{Zr}(\text{bdma})_2\text{Cl}_2]$ (62**):**

245 mg (1.05 mmol, 1.00 Äquivalent) ZrCl_4 und 316 mg (2.10 mmol, 2.00 Äquivalente) Libdma wurden gemeinsam in einem Schlenkkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 30 mL Toluol versetzt. Die farblose Suspension wurde 12 Stunden bei 90°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur über Celite filtriert. Das farblose Filtrat wurde stark eingeeengt (ca. 10 mL) und mit 40 mL Hexan versetzt. Der ausfallende Feststoff wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 297 mg (0.66 mmol, 63 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 1.64$ (s, 6 H, MeC), 2.07 (s, 6 H, NMeMe), 2.52 (s, 6 H, NMeMe), 2.86 (s, 6 H, NMeMe), 3.23 (s, 6 H, NMeMe)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 15.6$ (MeC), 44.7 (NMeMe), 46.2 (NMeMe), 51.2 (NMeMe), 51.8 (NMeMe), 161.2 (MeC)

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Zr}$: 446.1018 m/z, gefunden: 446.1017 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Zr}$ (M = 448.55 g/mol):

berechnet: C: 32.13 %, H: 6.74 %, N: 24.98 %, Cl: 15.81 %.

gefunden: C: 31.73 %, H: 6.94 %, N: 24.72 %, Cl: 16.10 %.

IR: 3013 (w), 2961 (w), 2910 (m), 2866 (w), 2820 (w), 1575 (s), 1378 (s), 1336 (vs), 937 (vs), 852 (s), 822 (s), 615 (s), 502 (s), 409 (s).

Darstellung von $[\text{Hf}(\text{bdma})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (63**):**

1.56 g (2.20 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\mu\text{-NMe}_2)]_2$ wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.27 g (8.80 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma versetzt. Die Lösung wurde über Nacht refluxiert und anschließend über Celite™ filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Trocknen des verbleibenden Feststoffes bei 60 °C wurden 1.99 g (3.92 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

*Verbindung **63** liess sich durch Sublimation oder Umkristallisation nicht aufreinigen. In den NMR-Spektren erscheinen deswegen mehrere Signale, die nicht zugeordnet werden können, HR-EI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigen unter anderem das Vorliegen von $[\text{Hf}(\text{bdma})_3(\text{NMe}_2)]$ (**64**).*

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 2.25$ (s, 6 H, CMe), 2.50 (s, 24 H, NMe₂), 3.34 (s, 12 H, NMe₂).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 10.3$ (MeC), 20.7 (NMe₂), 45.4 (NMe₂), 48.8 (NMe₂), 185.5 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{HfN}_{10}$ (**63**): 554.3059 m/z, gefunden: 554.3072 m/z.

berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{HfN}_{13}$ (**64**): 609.3356 m/z, gefunden: 609.3349 m/z.

Darstellung von [Hf(bdma)₂Cl₂] (65):

261 mg (0.81 mmol, 1.00 Äquivalent) HfCl₄ und 245 mg (1.63 mmol, 2.00 Äquivalente) Li(bdma) wurden gemeinsam in einem Schlenkkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 30 mL THF versetzt. Die entstehende Suspension wurde vier Stunden auf Siedetemperatur erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit 30 mL Dichlormethan versetzt und über Nacht gerührt. Die erhaltene Suspension wurde über Celite filtriert, das klare Filtrat mit 30 mL Hexan versetzt und über eine G4-Fritte filtriert. Nach Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum wurden 301 mg (0.56 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.67 (s, 6 H, MeC), 2.12 (s, 6 H, NMeMe), 2.51 (s, 6 H, NMeMe), 2.87 (s, 6 H, NMeMe), 3.19 (s, 6 H, NMeMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 16.0 (MeC), 44.4 (NMeMe), 45.7 (NMeMe), 51.7 (NMeMe), 52.0 (NMeMe), 163.9 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₂H₃₀Cl₂HfN₈: 536.1436 m/z, gefunden: 536.1442 m/z.

IR: 2957 (w), 2912 (m), 2867 (w), 1574 (s), 1380 (s), 1342 (vs), 939 (vs), 854 (s), 823 (s), 618 (s), 504 (s), 441 (s), 408 (s).

Darstellung von [VO(bdma)(OEt)₂] (67):

550 mg (2.72 mmol, 1.00 Äquivalente) VO(OEt)₃ wurden in 10 mL Hexan vorgelegt, und die entstandene gelbe Lösung bei Raumtemperatur mit 398 mg (2.76 mmol, 1.01 Äquivalente) Hbdma versetzt, wobei sich eine bordeaux-farbene Lösung bildete. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung refluxiert (2 h) und nach Abkühlen auf Raumtemperatur über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und vorsichtigem Umkondensieren des verbliebenen dunkelbraunen Öls wurden 726 mg (2.42 mmol, 89 %) eines rotbraunen Öls erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.29 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 2.03 (s, 3 H, MeC), 2.62 (s, 6 H, NMe₂), 2.86 (s, 6 H, NMe₂), 5.15 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.8 (MeC), 20.0 (CH₂CH₃), 48.7 (NMe₂), 51.4 (NMe₂), 81.2 (CH₂CH₃), 171.5 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₀H₂₅N₄O₃V: 300.1366 m/z, gefunden: 300.1358 m/z.

Elementaranalyse: **entfällt**, da die Verbindung die für die CHN-Analyse vorgesehenen Zinntiegel korrodiert.

IR: 2970 (w), 2932 (w), 2910 (w), 2859 (w), 2820 (w), 2782 (w), 1601 (m), 1371 (m), 1300 (m), 1089 (s), 1043 (vs), 960 (s), 904 (vs), 628 (s).

Darstellung von [V(bdma)₃] (68):

359 mg (0.96 mmol, 1.00 Äquivalent) [VCl₃(THF)₃] wurden in 5 mL THF suspendiert und zu der violetten Suspension wurde eine Lösung von 525 mg (2.88 mmol, 3.00 Äquivalente) Kbdma in 5 mL THF getropft. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene KCl abzentrifugiert, die überstehende violette Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel

im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende Festkörper wurde mit 40 mL Hexan versetzt und die entstehende Suspension über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittelvolumens auf ca. 10 mL und Lagerung über Nacht bei -23°C wurden 354 mg (2.22 mmol, 77 %) eines intensiv violetten kristallinen Feststoffes erhalten.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{V}$: 480,3330 m/z, gefunden: 480.3336 m/z

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{V}$ ($M = 480.57$ g/mol):

berechnet: C: 44.99 %, H: 9.44 %, N: 34.98 %.

gefunden: C: 44.56 %, H: 9.32 %, N: 34.57 %.

IR: 2973 (w), 2940 (m), 2852 (m), 2816 (m), 2777 (w), 1576 (m), 1368 (vs), 1314 (vs), 1016 (m), 942 (s), 635 (m), 534 (m), 454 (w).

Darstellung von $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ (69):

800 mg (1.16 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ wurden in 50 mL Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur mit 500 mg (3.47 mmol, 1.50 Äquivalente) Hbdma versetzt. Nach kurzer Zeit löste sich die Suspension und ergab eine klare gelbe Lösung. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich wieder eine gelbe Suspension bildete. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit 25 mL Dichlormethan aufgenommen und die Lösung durch einen Spritzenfilter geklärt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur im Feinvakuum auf ca. 10 mL eingengt und anschließend unter Rühren mit 50 mL Pentan versetzt. Der sich bildende gelbe Feststoff wurde abzentrifugiert und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 894 mg (2.16 mmol, 91 %) eines gelben feinkristallinen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 1.51$ (s, 9 H, N^tBu), 2.19 (s, 3 H, MeC), 2.65 (s, 6 H, NMe_2), 3.20 (s, 6 H, NMe_2), 6.82 (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 16.3$ (MeC), 30.0 (NCMe_3), 47.0 (NMe_2), 52.6 (NMe_2), 71.0 (NCMe_3), 166.5 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Nb}$: 377.0473 m/z, gefunden: 377.0472 m/z.

Molekülionen-Peak konnte nicht beobachtet werden, Molekül zerfällt unter HCl-Eliminierung zu $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{bdma})\text{Cl}_2]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Nb}$ ($M = 414.60$ g/mol):

berechnet: C: 28.97 %, H: 6.08 %, N: 16.89 %, Cl: 26.65 %.

gefunden: C: 28.85 %, H: 6.02 %, N: 17.02 %, Cl: 25.48 %.

IR: 3235 (bm), 3092 (w), 2977 (w), 2920 (w), 2883 (w), 1573 (vs), 1442 (m), 1379 (w), 1358 (w), 1233 (vs), 986 (m), 874 (s), 556 (s).

Darstellung von $[\text{Nb}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ (70):

430 mg (0.80 mmol, 1.00 Äquivalente) $[\text{NbCl}_5]_2$ wurden in 30 mL Toluol suspendiert und in der Hitze gelöst. Zu der unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlten braunen Suspension wurden 378 mg (1.75 mmol, 1.10 Äquivalente) TMSbdma in 10 mL Toluol getropft und die sich bildende tiefbraune Suspension auf 70°C erwärmt. Nach 16 Stunden wurde die Suspension über Celite

filtriert (möglichst noch warm!), wobei das Produkt auszukristallisieren begann. Nach Einengen der rotbraunen Lösung auf die Hälfte des Volumens und Kaltstellen bei -23°C wurden 270 mg (0.72 mmol, 45 %) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.

Zersetzungspunkt: 180°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 2.32$ (s, 3 H, MeC), 3.11 (s, 6 H, NMe_2), 3.38 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 13.2$ (MeC), 49.2 (NMe_2), 54.2 (NMe_2), 159.7 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Nb}$: 375.9115 m/z, gefunden: 375.9111 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Nb}$ ($M = 377.93$ g/mol):

berechnet: C: 19.07 %, H: 4.00 %, N: 14.82 %.

gefunden: C: 19.07 %, H: 4.01 %, N: 15.21 %.

IR: 2933 (w), 1607 (m), 1452 (m), 1374 (s), 1331 (vs), 1257 (s), 948 (vs), 849 (s), 819 (s), 601 (s), 414 (m).

Darstellung von $[\text{Ta}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_4]$ (71):

401 mg (1.00 mmol, 1.00 Äquivalent) $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 144 mg (1.00 mmol, 1.00 Äquivalent) Hbdma versetzt. Die anfangs gelbe Lösung entfärbte sich nahezu vollständig. Die blassgelbe Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren über CeliteTM und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der erhaltene Feststoff in 5 mL Hexan gelöst und die Lösung über einen Spritzenfilter geklärt. Die erhaltene blassgelbe Lösung wurde über Nacht bei -23°C gelagert und der ausgefallene Feststoff durch Dekantieren isoliert. Nach Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum wurden 265 mg (0.53 mmol, 53 %) eines blassgelben Feststoffes erhalten.

Das Produkt zeigt sowohl in den NMR-Spektren als auch in den HR-EI-Massespektren Verunreinigungen. Aus einem Kristallisationsansatz konnte die bekannte Verbindung $[\text{Ta}(\text{MeNCH}_2\text{NMe}_2)(\text{NMe}_2)_4]$ isoliert werden, dessen Ursprung bisher nicht gesichert ist.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 2.24$ (s, 3 H, CMe), 2.51 (s, 6 H, NMe_2), 2.90 (s, 6 H, NMe_2), 3.21 (s, 24 H, Ta- NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 16.2$ (MeC), 43.9 (NMe_2), 46.7 (bs, NMe_2), 48.9 (NMe_2), 162.1 (MeC).

HR-EI-MS: **entfällt** aufgrund einer Vielzahl von Signalen, die eine genaue Zuordnung nicht zulassen.

Darstellung von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{bdma})(\text{NEt}_2)_2]$ (72):

1.22 g (2.60 mmol, 1.00 Äquivalent) TBTD^{ET} wurden in 25 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 413 mg (2.86 mmol, 1.10 Äquivalente) Hbdma versetzt. Während der Zugabe entfärbte sich die braune Lösung nahezu vollständig. Nach beendeter Zugabe wurde die blassgelbe Lösung über Nacht bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die leicht trübe Lösung über CeliteTM filtriert und das klare Filtrat nach Einengen auf ca. 10 mL

Volumen über Nacht bei -84 °C gelagert. Die überstehende Lösung der weiterhin auf -84 °C gekühlten Reaktionsmischung wurde dekantiert und der zurückbleibende Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 514 mg (0.95 mmol, 37 %) eines blassgelben Feststoffes erhalten.

Das Produkt zeigt im ^1H -NMR-Spektrum noch Spuren von TBTDET, die weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimieren abzutrennen sind, darüber hinaus sind weitere nicht zuordenbare Signale vorhanden.

Das Signal des quartären C-Atoms des Liganden bdma konnte aufgrund einer erhöhten Liganddynamik nicht beobachtet werden. Diese Liganddynamik führt auch dazu, dass die Dimethylamino-Protonen des Liganden im ^1H -NMR-Spektrum nur als ein breiter Hügel beobachtet werden können. Es wurden keine Tief-Temperatur-NMR-Messungen durchgeführt, um diese Liganddynamik aufzuklären.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 12 H, CH_2Me), 1.40 (s, 9 H, N^iBu), 2.38 (s, 3 H, CMe), 2.64 (bs, 12 H, NMe_2), 3.65 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 8 H, CH_2Me).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 17.2 (MeC), 34.2 (NCMe_3), 47.6 (bs, NMe_2), 49.0 (NMe_2), 65.5 (NCMe_3).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{Ta}$: 539.3138 m/z, gefunden: 539.3135 m/z.

Darstellung von $[\text{Ta}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{Hbdma})]$ (73):

Variante a)

873 mg (1.67 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Ta}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ wurden in 50 mL Toluol suspendiert. Zu der gelben Suspension wurden bei Raumtemperatur 483 mg (3.35 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma gegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich eine blassgelbe klare Lösung, und nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der blassgelbe Rückstand wurde in 25 mL Dichlormethan gelöst und die farblose Lösung durch einen Spritzenfilter geklärt. Nach Einengen auf ca. 10 mL Volumen wurden unter Rühren 50 mL Pentan hinzugegeben, der farblose ausfallende Feststoff abzentrifugiert und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 713 mg (1.42 mmol, 85 %) eines farblosen feinkristallinen Feststoffes erhalten.

Variante b)

Zu einer Suspension von 214 mg (0.46 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Ta}(\text{bdma})\text{Cl}_4]$ in 5 mL Pyridin wurden 136 mg (0.94 mmol, 2.04 Äquivalente) $^i\text{BuNHTMS}$ gegeben und das gelbe Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der verbleibende blassgelbe Feststoff mit 10 mL Hexan versetzt und zwei Stunden lang im Ultraschallbad behandelt. Nach Zentrifugation wurde die Hexanphase verworfen und der verbleibende Feststoff in möglichst wenig (ca. 10 mL) Toluol heiß gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließender Lagerung bei -23°C (16 h) wurden 140 mg (0.30 mmol, 65 %) eines blassgelben kristallinen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 1.45 (s, 3 H, MeC), 1.62 (s, 9 H, N^iBu), 2.67 (s, 6 H, NMe_2), 2.96 (s, 6 H, NMe_2), 5.84 (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 15.6 (MeC), 32.4 (NCMe_3), 46.8 (NMe_2), 52.6 (NMe_2), 66.7 (NCMe_3), 167.7 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Ta}$: 465.0889 m/z, gefunden: 465.0885 m/z.

Molekülionen-Peak konnte nicht beobachtet werden, Molekül zerfällt unter HCl-Eliminierung zu $[Ta(N^tBu)(bdma)Cl_2]$.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{26}Cl_3N_5Ta$ ($M = 503.65$ g/mol):

berechnet: C: 23.89 %, H: 5.01 %, N: 13.93 %.

gefunden: C: 23.63 %, H: 5.36 %, N: 13.76 %.

IR: 3241 (m), 3093 (w), 2973 (w), 2920 (w), 2885 (w), 1575 (s), 1442 (m), 1263 (vs), 874 (s), 552 (m), 498 (m).

Darstellung von $[Ta(bdma)Cl_4]$ (74):

2.27 g (3.17 mmol, 1.00 Äquivalent) $[TaCl_5]_2$ wurden in 50 mL Toluol suspendiert und in der Hitze gelöst. Zu der unter Rühren abgekühlten gelben Suspension wurden bei 0°C 1.38 g (6.37 mmol, 1.01 Äquivalente) TMSbdma in 20 mL Toluol getropft und die sich bildende blutorangefarbene Suspension auf 70°C erwärmt. Nach zwölf Stunden wurde die Suspension über Celite filtriert (möglichst noch warm!), wobei das Produkt auszukristallisieren begann. Nach Einengen der orangefarbenen Lösung auf die Hälfte des Volumens und Kaltstellen bei -23°C wurden 1.84 g (3.95 mmol, 62 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

Zersetzungspunkt: 185°C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 2.33 (s, 3 H, MeC), 3.25 (s, 6 H, NMe_2), 3.50 (s, 6 H, NMe_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 13.6 (MeC), 48.9 (NMe_2), 54.2 (NMe_2), 160.1 (MeC).

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.25 (s, 3 H, MeC), 2.62 (s, 6 H, NMe_2), 3.02 (s, 6 H, NMe_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 12.7 (MeC), 47.9 (NMe_2), 53.9 (NMe_2), 160.1 (MeC).

HR-EI-MS: berechnet für $C_6H_{15}Cl_4N_4Ta$: 463.9531 m/z, gefunden: 463.9523 m/z.

Elementaranalyse: $C_6H_{15}Cl_4N_4Ta$ ($M = 465.97$ g/mol):

berechnet: C: 15.47 %, H: 3.24 %, N: 12.02 %.

gefunden: C: 15.38 %, H: 3.16 %, N: 12.38 %.

IR: 2936 (w), 1607 (m), 1453 (m), 1379 (vs), 1341 (vs), 953 (s), 851 (s), 606 (s), 520 (m), 444 (m).

Darstellung von $[Cr(bdma)_3]$ (75):

359 mg (0.96 mmol, 1.00 Äquivalent) $[CrCl_3(THF)_3]$ wurden bei Raumtemperatur in 5 mL THF vorgelegt und mit einer Lösung von 523 (2.87 mmol, 3.00 Äquivalente) Kbdma in 5 mL THF versetzt, was zu einer sofortigen Grünfärbung der Lösung führte. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension zentrifugiert, die Lösung abdekantiert und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der verbleibende grüne Feststoff wurde mit 50 mL Hexan versetzt und die grüne Suspension über Celite filtriert. Die Lösung wurde anschließend auf ca. 5 mL eingeeengt, und nach sechszehnstündiger Lagerung bei -23 °C wurden 392 mg (0.81 mmol, 84 %) eines intensivgrünen Feststoffes erhalten.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{18}H_{45}CrN_{12}$: 481.3295 m/z, gefunden: 481.3291 m/z.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{45}CrN_{12}$ ($M = 481.62$ g/mol):

berechnet: C: 44.89 %, H: 9.42 %, N: 34.90 %.

gefunden: C: 45.05 %, H: 9.47 %, N: 34.73 %.

IR: 2973 (w), 2938 (m), 2853 (m), 2817 (m), 2771 (m), 1564 (s), 1385 (s), 1340 (vs), 1016 (s), 954 (m), 624 (w), 538 (w), 452 (w).

Darstellung von $[W(N^tBu)_2(bdma)Cl]$ (76):

150 mg (0.27 mmol, 1.00 Äquivalent) $[W(N^tBu)_2Cl_2py_2]$ wurden in 5 mL Diethylether suspendiert und mit einer Suspension von 49 mg (0.27 mmol, 1.00 Äquivalent) Kbdma in 5 mL Diethylether versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite™ filtriert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurden 95 mg (0.19 mmol, 70 %) eines gelben Öls erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.42 (s, 18 H, N^tBu), 2.08 (s, 3 H, CMe), 2.36 (s, 6 H, NMe_2), 2.93 (s, 6 H, NMe_2).

Darstellung von $[Mn(bdma)_2]$ (77):

300 mg (1.40 mmol, 1.00 Äquivalent) $MnBr_2$ wurden in 10 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 508 mg (2.79 mmol, 2.00 Äquivalente) Kbdma in 10 mL THF gegeben und die erhaltene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zentrifugation wurde die klare Lösung im Feinvakuum eingedampft und der verbleibende Feststoff mit 30 mL Hexan aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 392 mg (1.15 mmol, 82 %) eines blass-rosafarbenen, äußerst luftempfindlichen Feststoffes erhalten.

HR-EI-MS: **entfällt**, aufgrund der wahrscheinlich stark ionischen vorliegenden Verbindung ist die Flüchtigkeit zu gering.

ESI-MS: **entfällt**, da die Verbindung unter den Messbedingungen sofort zersetzt wird.

Elementaranalyse: $C_{12}H_{30}MnN_8$ ($M = 341.36$ g/mol):

berechnet: C: 42.22 %, H: 8.86 %, N: 32.83 %, Br: 0.0 %.

gefunden: C: 41.86 %, H: 8.45 %, N: 32.40 %, Br: nicht nachweisbar.

IR: 2991 (w), 2952 (w), 2800 (w), 2745 (m), 1540 (vs), 1415 (s), 1386 (s), 1342 (m), 1174 (m), 1156 (m), 1016 (m), 945 (s), 918 (m), 628 (m), 548 (m), 508 (s), 452 (m), 410 (m)

Darstellung von $[Fe(bdma)_2]$ (78):

132 mg (1.04 mmol, 1.00 Äquivalent) $FeCl_2$ wurden in 20 mL Toluol suspendiert und mit einer Suspension von 313 mg (2.08 mmol, 2.00 Äquivalente) Libdma in 30 mL Toluol versetzt. Die sich langsam braun färbende Suspension wurde vier Stunden lang auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit 50 mL Hexan versetzt und die sich bildende Suspension 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die blaßgrüne Suspension wurde anschließend über Celite™

filtriert und der Filterkuchen mit kleinen Mengen Hexan extrahiert, bis das Filtrat vollkommen farblos war. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Sublimieren des Rückstandes wurden 196 mg (0.57 mmol, 55 %) des Produktes als blaßgrüner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -40.07$ (pd, 18 H), 67.64 (s, 12 H).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{FeN}_8$: 342.1943 m/z, gefunden: 342.1948 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{FeN}_8$ ($M = 342.26$ g/mol):

berechnet: C: 42.11 %, H: 8.83 %, N: 32.74 %.

gefunden: C: 41.60 %, H: 8.33 %, N: 32.25 %.

IR: 2984 (w), 2947 (m), 2874 (w), 2840 (w), 2805 (m), 2763 (m), 1539 (vs), 1414 (s), 1381 (vs), 1172 (m), 1151 (m), 1008 (m), 942 (s), 920 (m), 626 (s), 522 (s), 510 (s), 454 (m).

Darstellung von $[\text{Co}(\text{bdma})_2]$ (79):

238 mg (0.87 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{CoCl}_2(\text{THF})_2]$ wurden in 10 mL Toluol suspendiert und mit einer Suspension von 261 mg (1.74 mmol, 2.00 Äquivalente) Libdma in 20 mL Toluol versetzt. Die sich langsam rot färbende Suspension wurde vier Stunden lang auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit 30 mL Hexan versetzt und die sich bildende Suspension 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Suspension wurde anschließend über Celite filtriert und der Filterkuchen mit kleinen Mengen Hexan extrahiert, bis das Filtrat vollkommen farblos war. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Sublimieren des Rückstandes wurden 234 mg (0.68 mmol, 78 %) des Produktes als violetter Feststoff erhalten.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{CoN}_8$: 345.1925 m/z, gefunden: 345.1925 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{CoN}_8$ ($M = 345.35$ g/mol):

berechnet: C: 41.73 %, H: 8.76 %, N: 32.45 %.

gefunden: C: 41.10 %, H: 8.65 %, N: 32.39 %.

IR: 2986 (w), 2946 (m), 2874 (w), 2844 (w), 2810 (w), 2765 (w), 1541 (vs), 1414 (s), 1381 (vs), 1172 (m), 1151 (m), 1009 (m), 942 (s), 920 (m), 626 (m), 548 (s), 526 (m), 514 (m), 454 (m).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{bdma})_2]$ (80):

330 mg (1.50 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{NiCl}_2(\text{DME})]$ wurden in 20 mL Toluol suspendiert und mit einer Suspension von 451 mg (3.00 mmol, 2.00 Äquivalente) Libdma in 50 mL Toluol versetzt. Die sich langsam braun färbende Suspension wurde vier Stunden lang auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit 80 mL Hexan versetzt und die sich bildende Suspension 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Suspension wurde anschließend über Celite filtriert und der Filterkuchen mit kleinen Mengen Hexan extrahiert, bis das Filtrat vollkommen farblos war. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Sublimieren des Rückstandes wurden 428 mg (1.24 mmol, 83 %) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 0.08$ (bs, 10 H), 4.48 (bs, 20 H).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500.1 MHz, 223 K): $\delta/\text{ppm} = 1.87$ (s, 6 H, MeC), 2.41 (s, 12 H, NMe_2), 2.70 (s, 12 H, NMe_2).

^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.7 MHz, 223 K): δ/ppm = 15.7 (*MeC*), 46.2 (*NMe*₂), 49.3 (*NMe*₂), 170.0 (*MeC*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Ni}$: 344.1947 m/z, gefunden: 344,1964 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Ni}$ (M = 345.11 g/mol):

berechnet: C: 41.76 %, H: 8.76 %, N: 32.47 %.

gefunden: C: 41.24 %, H: 8.33 %, N: 32.10 %.

IR: 3039 (w), 2980 (w), 2904 (m), 2848 (m), 2772 (m), 1566 (vs), 1445 (m), 1380 (vs), 1340 (vs), 1220 (m), 1173 (m), 1094 (m), 950 (vs), 904 (s), 866 (m), 838 (m), 616 (s), 570 (s), 535 (m), 455 (m), 431 (s).

Darstellung von $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ (82):

2.72 g (7.04 mmol, 1.00 Äquivalent) $\text{Zn}(\text{hmds})_2$ wurden in 10 mL Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 2.03 g (14.1 mmol, 2.00 Äquivalente) Hbdma versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Produkt aus dem zurückbleibenden Feststoff heraussublimiert. Es wurden 2.34 g (6.69 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 2.26 (s, 6 H, *MeC*), 2.29 (s, 12 H, *NMe*₂), 2.30 (s, 6 H, *NMeMe*), 2.47 (s, 6 H, *NMeMe*).

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500.1 MHz, 200 K): δ/ppm = 2.17 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 2.44 v(s, 3 H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = 18.0 (*MeC*), 49.2 (*NMeMe*), 50.6 (*NMe*₂), 50.8 (*NMeMe*), 168.4 (*MeC*).

^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125.7 MHz, 200 K): δ/ppm = 18.7 (*MeC*), 49.0 (*NMe*₂), 50.6 (*NMe*₂), 51.0 (*NMe*₂), 168 (*MeC*).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Zn}$: 350.1885 m/z, gefunden: 350.1879 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Zn}$ (M = 351.81 g/mol):

berechnet: C: 40.97 %, H: 8.60 %, N: 31.85 %.

gefunden: C: 40.78 %, H: 8.72 %, N: 31.64 %.

IR: 2988 (w), 2948 (m), 1879 (w), 2844 (w), 2809 (w), 2766 (w), 1541 (vs), 1416 (vs), 1398 (vs), 1007 (m), 946 (s), 924 (m), 627 (m), 547 (m), 515 (m), 454 (m).

Darstellung von $[\text{Zn}(\text{bdma})\text{Cl}]$ (83):

240 mg (0.68 mmol, 1.00 Äquivalent) $[\text{Zn}(\text{bdma})_2]$ wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 2 mL einer TMSCl -Lösung (Toluol; c = 0.65 mol/L, 1.30 mmol, 1.90 Äquivalente) versetzt. Es begann augenblicklich ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, der verbleibende farblose Feststoff mit 5 mL Dichlormethan aufgeschlämmt und über einen Spritzenfilter filtriert. Die erhaltene farblose Lösung wurde mit 5 mL Hexan überschichtet. Nach drei Tagen wurde die überstehende flüssige Phase verworfen und

der zurückbleibende Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 72 mg (0.30 mmol, 44%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

HR-EI-MS: berechnet für $C_6H_{15}ClN_4Zn$: 242.0277 m/z, gefunden: 242.0277 m/z.

Elementaranalyse: $C_6H_{15}ClN_4Zn$ ($M = 244.05$ g/mol):

berechnet: C: 29.53%, H: 6.20%, N: 22.96%.

gefunden: C: 29.94%, H: 6.65%, N: 23.30%.

IR: 2983 (w), 2949 (w), 2853 (w), 2815 (w), 2766 (w), 1520 (vs), 1388 (s), 966 (m), 427 (m).

Darstellung von [Pd(bdma)₂] (84):^[550]

90 mg (0.35 mmol, 1.00 Äquivalente) $[PdCl_2(MeCN)_2]$ wurden in 5 mL THF gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurde eine Lösung von 133 mg (0.73 mmol, 2.00 Äquivalente) K(bdma) in 5 mL THF getropft. Die sich bildende Suspension wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zentrifugiert. Nach Dekantieren und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 103 mg (0.26 mmol, 76 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 1.98 (s, 6 H, CMe), 2.54 (s, 12 H, NMe₂), 2.82 (s, 12 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 15.0 (CMe), 45.8 (NMe₂), 51.9 (NMe₂), 169.9 (CMe).

HR-EI-MS: berechnet für $C_{12}H_{30}N_8Pd$: 392.1628 m/z, gefunden: 392.1621 m/z.

Elementaranalyse: $C_{12}H_{30}N_8Pd$ ($M = 392.84$ g/mol):

berechnet: C: 36.68 %, H: 7.69 %, N: 28.52 %.

gefunden: C: 37.04 %, H: 7.58 %, N: 23.25 %.

Darstellung von [CuCl(Hbdma)] (85):

100 mg (1.00 mmol, 1.00 Äquivalent) CuCl wurden in 2 mL EtOH suspendiert und bei Raumtemperatur mit 300 mg (2.08 mmol, 2.08 Äquivalente) Hbdma in 5 mL EtOH versetzt. Der farblose Bodenkörper löste sich nach beendeter Zugabe vollständig auf. Die klare, blassgelbe Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der farblose Bodenkörper in 5 mL Dichlormethan gelöst und anschließend unter kräftigem Rühren langsam 25 mL Diethylether hinzugegeben. Die Suspension wurde zentrifugiert, die klare überstehende flüssige Phase verworfen und der verbleibende Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 198 mg (0.81 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Elementaranalyse: $C_6H_{16}ClCuN_4$ ($M = 243.22$ g/mol):

berechnet: C: 29.63 %, H: 6.63 %, N: 23.04 %

gefunden: C: 29.11 %, H: 6.11 %, N: 23.09 %

IR: 3213 (s), 3067 (m), 2952 (m), 2858 (m), 2807 (m), 2763 (m), 1607 (vs), 1552 (s), 1436 (m), 1376 (m), 1331 (m), 1175 (m), 1162 (m), 992 (m), 877 (s), 863 (s), 551 (vs), 478 (vs).

Darstellung von [Al(tpf)Me₂] (87):

1 mL einer AlMe₃-Lösung in Toluol (2.14 mol/L; 2.14 mmol, 1.01 Äquivalente) wurden in 10 mL Toluol verdünnt und bei -20°C mit einer Lösung von 636 mg (2.12 mmol, 1.00 Äquivalent) Htpf in 20 mL Toluol versetzt. Nach der Zugabe wurde die violette Lösung über Nacht bei 60°C gerührt. In dieser Zeit schlug die Farbe der Lösung von violett nach blau um. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der verbleibende blaue Feststoff mit 30 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und nach Trocknen des verbleibenden blauen Feststoffes bei 50°C/10⁻² mbar wurden 710 mg (1.99 mmol, 94 %) des Produktes als pulverförmiger blauer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = -0.25 (s, 6 H, AlMe₂), 6.92-7.02 (m, 2 H, NN-*p*-H_{arom}), 7.02-7.12 (m, 4 H, NN-*m*-H_{arom}), 7.17-7.27 (m, 1 H, N₂C-*p*-H_{arom}), 7.27-7.37 (m, 2 H, N₂C-*m*-H_{arom}), 7.61-7.71 (m, 4 H, NN-*o*-H_{arom}), 8.19-8.29 (m, 2 H, N₂C-*o*-H_{arom}).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ/ppm = -9.4 (AlMe₂), 122.1 (NN-*o*-C_{arom}), 126.0 (N₂C-*o*-C_{arom}), 128.4 (NN-*p*-C_{arom}), 128.5 (N₂C-*p*-C_{arom}), 128.8 (N₂C-*m*-C_{arom}), 129.4 (NN-*m*-C_{arom}), 137.5 (NCN), 149.2 (N₂C-C_{ipso}), 150.0 (NN-C_{ipso}).

HR-EI-MS: berechnet für C₂₁H₂₁AlN₄: 356.1582 m/z, gefunden: 356.1564 m/z.

Elementaranalyse: C₂₁H₂₁AlN₄ (M = 356.40 g/mol):

berechnet C: 70.77 %, H: 5.94 %, N: 15.72 %.

gefunden: C: 69.13 %, H: 5.44 %, N: 15.37 %.

IR: 3059 (w), 3025 (w), 2928 (w), 2890 (w), 1584 (m), 1483 (m), 1275 (s), 1231 (vs), 1195 (vs), 750 (vs), 672 (vs), 647 (s), 511 (s).

Darstellung von [Ga(tpf)Me₂] (88):

532 mg (4.63 mmol, 1.07 Äquivalente) GaMe₃ wurden in einen Schlenkkolben einkondensiert und in 20 mL Toluol gelöst. Zu dieser klaren farblosen Lösung wurden bei Raumtemperatur 1304 mg (4.34 mmol, 1.00 Äquivalent) Htpf gelöst in 40 mL Toluol gegeben. Die violette Lösung wurde auf 70°C erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit nahm die Lösung eine blaue Farbe an. Anschließend wurde die Lösung auf 50°C abgekühlt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der verbleibende blaue Feststoff mit 20 mL Hexan versetzt und die tiefblaue Lösung über Celite filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ca. 5 mL eingengt und die Lösung über Nacht bei -23°C gelagert. Anschließend wurde die blaue Lösung dekantiert und der verbliebene Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1302 mg (3.26 mmol, 70 %) eines tiefblauen kristallinen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ/ppm = 0.02 (s, 6 H, GaMe₂), 6.93-7.03 (m, 2 H, NN-*p*-H_{arom}), 7.04-7.14 (m, 4 H, NN-*m*-H_{arom}), 7.18-7.28 (m, 1 H, N₂C-*p*-H_{arom}), 7.30-7.40 (m, 2 H, N₂C-*m*-H_{arom}), 7.55-7.65 (m, 4 H, NN-*o*-H_{arom}), 8.23-8.33 (m, 2 H, N₂C-*o*-H_{arom}).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -6.7$ (GaMe_2), 121.7 (NN-*o*- C_{arom}), 125.7 (N_2C -*o*- C_{arom}), 128.00 (NN-*p*- C_{arom}), 128.04 (N_2C -*p*- C_{arom}), 128.8 (N_2C -*m*- C_{arom}), 129.4 (NN-*m*- C_{arom}), 138.5 (NCN), 147.4 (N_2C - C_{ipso}), 150.6 (NN- C_{ipso}).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{GaN}_4$: 398.1022 m/z, gefunden: 398.1016 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{GaN}_4$ ($M = 399.14$ g/mol):

berechnet C: 63.19 %, H: 5.30 %, N: 14.04 %.

gefunden: C: 62.99 %, H: 5.35 %, N: 13.95 %.

IR: 3023 (w), 1583 (w), 1481 (m), 1273 (s), 1238 (vs), 1194 (vs), 1164 (s), 747 (vs), 681 (m), 666 (vs), 644 (m), 572 (s), 540 (s).

Darstellung von $[\text{In}(\text{tpf})\text{Me}_2]$ (89):

413 mg (2.58 mmol, 1.00 Äquivalent) InMe_3 wurden in 10 mL Toluol gelöst und die farblose Lösung auf -78°C gekühlt. Zu der Lösung wurde bei -78°C eine Lösung von 773 mg (2.58 mmol, 1.00 Äquivalent) Htpf in 20 mL Toluol gegeben und die violette Lösung anschließend vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit schlug die Farbe der Lösung von violett nach blau um. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum bei Raumtemperatur entfernt und der verbleibende blaue Feststoff mit 30 mL Hexan versetzt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Trocknen des Feststoffes bei $50^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$ wurden 804 mg (1.81 mmol, 70 %) des Produktes als blauer Feststoff erhalten.

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 0.13$ (s, 6 H, InMe_2), 6.88 – 6.98 (m, 2 H, NN-*p*- H_{arom}), 7.07 – 7.15 (m, 4 H, NN-*m*- H_{arom}), 7.19 – 7.28 (m, 1 H, NNC-*p*- H_{arom}), 7.32 – 7.44 (m, 2 H, NNC-*m*- H_{arom}), 7.67 – 7.79 (m, 4 H, NN-*o*- H_{arom}), 8.35 – 8.43 (m, 2 H, NNC-*o*- H_{arom}).

^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -4.5$ (InMe_2), 121.4 (NN-*o*- C_{arom}), 126.5 (NN-*p*- C_{arom}), 126.7 (NNC-*o*- C_{arom}), 127.6 (NNC-*m*- C_{arom}), 128.6 (NNC-*p*- C_{arom}), 129.2 (NN-*m*- C_{arom}), 138.7 (NCN), 148.0 (N_2C - C_{ipso}), 153.8 (NN- C_{ipso}).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{InN}_4$: 444.0805 m/z, gefunden: 444.0811 m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{InN}_4$ ($M = 444.24$ g/mol):

berechnet: C: 56.78 %, H: 4.76 %, N: 12.61 %.

gefunden: C: 56.71 %, H: 4.74 %, N: 12.63 %.

IR: 3062 (w), 3004 (w), 2917 (w), 1593 (w), 1479 (m), 1272 (s), 1239 (vs), 1188 (s), 1161 (s), 754 (vs), 663 (s), 597 (m).

Darstellung von $[\text{GaMe}_3(\text{SeC}(\text{NMeCH})_2)]$ (95):

428 mg (2.44 mmol, 1.00 Äquivalente) $\text{SeC}(\text{NMeCH})_2$ wurden mit 4.21 g einer GaMe_3 -Lösung in Toluol (10 m %; 3.66 mmol, 1.50 Äquivalente) versetzt und die Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert, der zurückbleibende farblose Feststoff zweimal mit 10 mL Hexan gewaschen und die überstehende Lösung jeweils durch Zentrifugieren entfernt. Nach Trocknen bei Raumtemperatur im Feinvakuum wurden 694 mg (2.40 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 0.10 (s, 9 H, GaMe_3), 3.03 (s, 6 H, NMe), 5.59 (s, 2 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ (in ppm) = -1.2 (GaMe_3), 36.8 (NMe), 119.9 (CH), 167.8 (N_2CSe).

Das Signal des Kohlenstoffatoms bei 167.8 ppm ist zu schwach für eine Standard- $^{13}\text{C-NMR}$ -Messung mit 512 Scans. Um das Atom zu detektieren, wurde das Spektrum mit 4096 Scans und einer Frequenz von 62.9 MHz gemessen.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6 , 95.4 MHz, 300 K): δ (in ppm) = 1.3.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{GaN}_2\text{Se}$ ($M = 289.92$ g/mol):

berechnet: C: 33.14 %, H: 5.91 %, N: 9.66 %.

gefunden: C: 33.12 %, H: 5.90 %, N: 9.38 %.

IR: 3165 (w), 3137 (w), 2939 (m), 1474 (m), 1380 (m), 1226 (m), 715 (vs), 533 (vs), 507 (s).

Darstellung von $[\text{GaMe}_3(\text{SePMe}_3)]$ (96):

270 mg (1.74 mmol, 1.00 Äquivalent) SePMe_3 wurden mit 2.22 g einer GaMe_3 -Lösung in Toluol (10 m %; 1.93 mmol, 1.11 Äquivalente) versetzt. Die entstehende klare Lösung wurde im Feinvakuum eingedampft, der verbleibende Feststoff mit 5 mL Hexan gewaschen und im Feinvakuum bei Raumtemperatur (VORSICHT! Bei zu hoher Temperatur verliert das Produkt GaMe_3 !) getrocknet. Es wurden 428 mg (1.59 mmol, 91 %) eines kristallinen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): δ /ppm = 0.25 (s, 9 H, GaMe_3), 1.13 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, PMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): δ /ppm = -0.3 (GaMe_3), 20.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 48.6$ Hz, PMe_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 300 K): δ /ppm = 10.59 (s; d, $^1J_{\text{PSe}} = 649.5$ Hz). Aufgrund der Kopplung zu dem NMR-aktiven Kern ^{77}Se sind bei dem Signal Satelliten zu beobachten.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6 , 95.4 MHz, 300 K): δ /ppm = -201.6 (d, $^1J_{\text{PSe}} = 649.6$ Hz).

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{GaPSe}$ ($M = 269.86$ g/mol):

berechnet: C: 26.70 %, H: 6.72 %, N: 0.00 %.

gefunden: C: 26.28 %, H: 6.55 %, N: 0.00 %.

IR: 2939 (m), 2909 (m), 1410 (m), 1291 (s), 1178 (s), 946 (vs), 730 (s), 684 (s), 542 (vs), 513 (s), 424 (vs).

Darstellung von $[\text{GaMe}_3(\text{SeP}^t\text{Bu}_3)]$ (97):

770 mg (2.74 mmol, 1.00 Äquivalent) SeP^tBu_3 wurden mit 3.50 g einer GaMe_3 -Lösung in Toluol (10 m %; 3.05 mmol, 1.11 Äquivalente) versetzt. Die farblose Lösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum bei Raumtemperatur (VORSICHT! Bei zu hoher Temperatur verliert das Produkt GaMe_3 !) entfernt. Das erhaltene farblose Öl wurde mit 4 mL Hexan versetzt und die klare farblose Lösung 24 Stunden bei -84°C gelagert. Unter Kühlung auf -84°C wurde mittels Kanüle/Spritze die Mutterlauge von dem ausgefallenen kristallinen Feststoff entfernt und der Feststoff im Vakuum langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 880 mg (2.22 mmol, 81 %) des Produktes als farbloses Öl erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 0.23$ (s, 9 H, GaMe_3), 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 9 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 1.18 (sext, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$), 1.25 – 1.41 (m, 6 H, $\text{PC}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.50 – 1.64 (m, 6 H, $\text{PC}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -0.2$ (GaMe_3), 13.7 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 23.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, $\text{PCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$), 29.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.9$ Hz, $\text{PC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 36.70$ (s; d, $^1J_{\text{PSe}} = 645.5$ Hz). *Aufgrund der Kopplung zu dem NMR-aktiven Kern ^{77}Se sind bei dem Signal Satelliten zu beobachten.*

^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 95.4 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = -321.1$ (d, $^1J_{\text{PSe}} = 645.3$ Hz).

Teil V: Literaturverzeichnis

- [1] G. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114-117.
- [2] S. Anders, M. G. Blamire, F.-I. Buchholz, D.-G. Crété, R. Cristiano, P. Febvre, L. Fritzsche, A. Herr, E. Il'ichev, J. Kohlmann, J. Kunert, H.-G. Meyer, J. Niemeyer, T. Ortlepp, H. Rogalla, T. Schurig, M. Siegel, R. Stolz, E. Tarte, H. J. M. ter brake, H. Töpfer, J.-C. Villegier, A. M. Zagoskin, A. B. Zorin, *Physica* **2010**, C 470, 2079-2126.
- [3] Y. Enomoto, K. Yamanaka, *Thin Solid Films* **1981**, 86, L201-L203.
- [4] H. Beneking, H. Roehle, *J. Cryst. Growth* **1981**, 55, 79-86.
- [5] a) K. S. Sree Harsha, „*Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*“, Elsevier, Oxford, 2000; b) B. Navinšek, *Mat. Mann. Proc.* **1992**, 7, 363-382.
- [6] a) A. C. Jones, M. L. Hitchman (Ed.), „*Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*“, The Royal Society of Chemistry **2009**, Cambridge; b) A. C. Jones, P. O'Brien, „*CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1997**; c) W. S. Rees Jr. „*CVD of Nonmetals*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1996**; d) T. Kodas, M. Hampden-Smith, „*The chemistry of metal CVD*“, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1994**.
- [7] Schmid Silicon Technology GmbH, *Offenlegungsschrift 102008017304A1*, **2009**.
- [8] A. Kersting, K. Reuschel, *Patentschrift 1199234*, **1966**.
- [9] M. H. Tsai, S. C. Sun, H. T. Chiu, C. E. Tsai, S. H. Chuang, *Appl. Phys. Letters* **1995**, 67, 1128-1130.
- [10] Y. A. Aleksandrov, Y. Y. Baryshnikov, V. A. Gutov, I. L. Zakharov, O. N. Ivashenkov, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **1984**, 54, 965-966.
- [11] G. S. Higashi, C. G. Flemming, *Appl. Phys. Letters* **1989**, 55, 1963-1965.
- [12] B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nature Materials* **2003**, 2, 749-754.
- [13] W. Kern, A. Chen, N. Sandler, *J. de Physique IV* **1991**, C2, 311-317; b) S. Y. Mar, Y. S. Huang, K. K. Tiong, *Thin Solid Films* **1995**, 258, 104-109.
- [14] J. Päiväsaari, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films* **2005**, 472, 275-281.
- [15] A. J. Ptak, S. Kurtz, C. Curtis, R. Reedy, J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **2002**, 243, 231-237.
- [16] M. Ylilammi, T. Ranta-aho, *Thin Solid Films* **1993**, 232, 56-62.
- [17] a) H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Letters* **1968**, 12, 156-159; b) H. M. Manasevit, *J. Cryst. Growth* **1981**, 55, 1-9.

- [18] K. W. Vogt, P. A. Kohl, J. A. Abys, *AIChE* **1995**, *41*, 2282-2291.
- [19] a) S. Kurtz, R. Reedy, B. Keyer, G. D. Barber, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. E. McMahon, J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **2002**, *234*, 323-326; b) M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3377-3381.
- [20] a) K. B. Wiberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5800-5803; b) F. Qi, L.-S. Sheng, S.-Q. Yu, Y.-W. Zhang, *Chinese Journal of Chinese Universities* **1994**, *15*, 1228-1230.
- [21] a) M. Bosund, K. Mizohata, T. Hakkarainen, M. Putkonen, M. Söderlund, S. Honkanen, H. Lipsanen, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, 847-851; b) J. Päiväsäari, M. Putkonen, T. Sajavaara, L. Niinistö, *J. Alloys Comp.* **2004**, *374*, 124-128.
- [22] a) M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **1978**, *52*, 415-443; b) W. Y. Lum, A. R. Clawson, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 5296-5299; c) A. H. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2779-2808.
- [23] V. Rangarajan, H. Bhandari, T. M. Klein, *Thin Solid Films* **2002**, *419*, 1-4.
- [24] S. Kaskel, K. Schlichte, G. Chaplais, M. Khanna, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1496-1499.
- [25] a) A. Baunemann, Y. Kim, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2006**, 121-128; b) A. Baunemann, M. Lemberger, A. J. Bauer, H. Parala, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 77-83.
- [26] a) www.strem.com; b) A. Merkoulov, „1,4-Diazadiene Imido Complexes of Group V and VI Elements and Their Application in Chemical Vapour Deposition of TaN Films”, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [27] T. Matsumoto, T. Ishida, *J. Cryst. Growth* **1984**, *67*, 135-140.
- [28] T. L. Chu, *Solar Cells* **1988**, *23*, 31-48.
- [29] W. E. Hoke, P. J. Lemonias, R. Traczewski, *Appl. Phys. Letters* **1984**, *45*, 1092-1094.
- [30] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 102. Auflage, Walter de Gruyter & Co. **2007**, Berlin.
- [31] C. Eberspacher, J. H. Ermer, K. W. Mitchell, *European Patent Application* 318315A2, **1989**.
- [32] a) K.-E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juanoja, W. F. A. Besling, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 149-153; b) P. Tägtström, P. Martensson, U. Jansson, J.-O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3139-3143.
- [33] J. Aarik, A. Aidla, R. Uustare, *Philosophical Magazine Letters* **1996**, *73*, 115-119.
- [34] M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot, *Appl. Surf. Science* **2002**, *193*, 120-128.

- [35] S. Nonobe, N. Takahashi, T. Nakamura, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 1217-1219.
- [36] M. Ritala, P. Kalsi, D. Rühela, K. Kukli, M. Leskela, J. Jokinen, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1712-1718.
- [37] a) M. A. Cameron, I. P. Gartland, J. A. Smith, S. F. Diaz, S. M. George, *Langmuir* **2000**, *16*, 7435-7444; b) J. W. Klaus, O. Sneh, A. W. Ott, S. M. George, *Surf. Rev. Letters* **1999**, *3-4*, 435-448.
- [38] P. J. Whitham, D. P. Strommen, L. S. Lau, R. G. Rodriguez, *Plasma Chem. Plasma Process* **2011**, *31*, 251-256.
- [39] D. Davazoglou, *Thin Solid Films* **1997**, *302*, 204-213.
- [40] M. Schuisky, R. Skoog, A. Harsta, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 177-180.
- [41] a) F. Paneth, W. Hofeditz, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1929**, *62B*, 1335-1347; b) C. H. Bamford, D. L. Levi, D. M. Newitt, *J. Chem. Soc.* **1946**, 468-471; c) K. Fuchs, *J. prakt. Chem.* **1928**, *119*, 209-210.
- [42] Y. S. Won, Y. S. Kim, B. G. Varanasi, O. Kryliouk, T. J. Anderson, C. T. Sirimanne, L. McElwee-White, *J. Cryst. Growth* **2007**, *304*, 324-332.
- [43] a) F. Maury, F. Ossola, F. Schuster, *Surface and Coatings Technology* **1992**, *54-55*, 204-210; b) F. Mairy, D. Ossola, *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 82-89; c) F. Maury, F. Ossola, *Thin Solid Films* **1992**, *219*, 24-29.
- [44] G. S. Girolami, J. A. Jensen, D. M. Polina, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1579-1580.
- [45] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei, *J. Cryst. Growth* **1988**, *93*, 583-588.
- [46] www.sigmaaldrich.com
- [47] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [48] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [49] a) K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaana, J. Keinonen, M. Leskela, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 199-204; b) D. M. Hausmann, P. de Rouffignac, A. Smith, R. Gordon, S. Monsma, *Thin Solid Films* **2003**, *443*, 1-4; c) D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4350-4358.
- [50] J. W. Elam, M. Schuisky, J. D. Ferguson, S. M. George, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 145-156.
- [51] a) X.-H. Zhang, S.-J. Chen, H. Cai, H.-J. Im, T. Chen, X. Yu, X. Chen, Z. Lin, Y.-D. Wu, W.-L. Xue, *Organometallics* **2008**, *27*, 1338-1341; b) V. Brizé, T. Prieur, P. Violet, L. Artaud,

- G. Berthomé, E. Blanquet, R. Boichot, S. Coindeau, B. Doisneau, A. Fracy, A. Mantoux, I. Nuta, M. Pons, F. Volpi, *Chem. Vap. Deposition* **2011**, *17*, 284-295.
- [52] a) Y. Takahashi, N. Onoyama, Y. Ishikawa, S. Motojima, K. Sugiyama, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 525-528; b) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 225-226; c) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1355-1360.
- [53] a) D. V. Baxter, M. H. Chisholm, G. J. Gama, A. L. Hector, I. P. Parkin, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *2*, 49-51; b) E. de L. Jimenez, S. Javed, D. M. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 385-388; c) K. Kukli, M. Ritala, B. Pore, M. Leskela, T. Sajavaara, R. I. Hegde, D. C. Gilmer, P. J. Tobin, A. C. Jones, H. C. Aspinall, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 158-164.
- [54] P.-F. Hsu, Y. Chi, T.-W. Lin, C.-S. Liu, A. J. Carty, S.-M. Peng, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 28-31.
- [55] a) M. Tütta, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 167-182; b) M. B. Naik, W. N. Gill, R. H. Wentorf, R. R. Reeves, *Thin Solid Films* **1995**, *262*, 60-66.
- [56] S. Barison, M. Fabrizio, G. Carta, G. Rossetto, P. Zanella, D. Barreca, E. Tondello, *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 81-86.
- [57] C. H. Ahn, S. G. Cho, H. J. Lee, K. H. Park, S. H. Jeong, *Metals and Materials* **2001**, *7*, 621-625;
- [58] R. Kumar, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 108-110.
- [59] D. B. Beach, F. K. LeGoues, C.-K. Hu, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 216-219.
- [60] Y. Kim, A. Baunemann, H. Parala, A. Devi, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **2005**, 294-297.
- [61] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O'Kane, J. M. Gaskell, L. M. Smith, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 83-98.
- [62] J. A. Jensen, J. E. Gozum, D. M. Pollina, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1643-1644.
- [63] a) T. Maruyama, J. Shionoya, *J. Mater. Sc. Letters* **1992**, *11*, 170-172; b) O. F. Z. Khan, P. O'Brien, *Thin Solid Films* **1989**, *173*, 95-97.
- [64] a) D. C. Gilmer, D. G. Colombo, C. J. Taylor, J. Roberts, G. Haugstad, S. A. Campbell, H.-S. Kim, G. D. Wilk, M. A. Gribelyuk, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, *4*, 9-11; b) Q. Shao, A. Li, W. Zhang, S. Wu, Z. Liu, N. Ming, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 423-428; c) D. C. Gilmer, W. L. Gladfelter, D. G. Colombo, C. J. Taylor, J. Roberts, S. A. Campbell, H.-S. Kim, G. D. Wilk, M. A. Gribelyuk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, *495*, 45-50.

- [65] a) C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829-1848; b) E. Wiberg, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 16-33; c) J. A. Jegier, W. L. Gladfelter, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 631-650; d) A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 175-184; e) M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 1-34; f) C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 15-24; g) W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1283-1315.
- [66] C. Gerhardt, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1858**, *108*, 214-223.
- [67] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Chem. Commun.*, **1999**, 2149-2150.
- [68] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 351-354.
- [69] a) K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn, K. Hösler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, C1-C4. b) K. Dehnicke, *Chemiker-Zeitung*, **1990**, *114*, 295-304.
- [70] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017-1021.
- [71] Z. Li, D. K. Lee, M. Coulter, L. N. J. Rodriguez, R. G. Gordon, *Dalton Trans.* **2009**, 2592-2597.
- [72] a) F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 412-418; b) P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110-1116; c) A. A. Aly, A. M. Nour-El-Din, *ARKIVOC* **2008**, *1*, 153-194.
- [73] a) H. D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 277-284; b) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Organometallics* **2002**, *21*, 2306-2313; c) D. Abeysekera, K. N. Robertson, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, *Organometallics* **2001**, *20*, 5532-5536; d) S. Bambirra, E. Otten, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 1950-1952; e) S.-H. Huang, X. Wang, V. Nesterov, D. A. Hrovat, M. B. Hall, M. G. Richmond, *Organometallics* **2011**, *30*, 5832-5843; f) C.-T. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1761-1767; g) J.-F. Sun, S.-J. Chen, Y. Duan, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 3088-3092; h) M. J. McNeil, J. R. Hagadorn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8547-8554.
- [74] a) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2890-2899; b) C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4624-4632; c) R. J. Baker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 65-71; d) D. J. Brown, M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, *Dalton Trans.* **2008**, 1615-1624.
- [75] F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *18*, 3391-3400.
- [76] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Trans.* **2007**, 585-594; b) R. Duchateau, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **1996**, 223-224; c) S. R. Foley, C.

- Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359-10363; d) M. Wedler, H. W. Roesky, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C1-C3; e) D. Heitmann, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1877-1882; f) H. Nagashima, M. Gondo, S. Masuda, H. Kondo, Y. Yamaguchi, K. Matsubara, *Chem. Commun.* **2003**, 442-443.
- [77] a) C.-C. Chang, S.-S. Hsiung, H.-L. Su, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 1595-1601; b) T. J. J. Whitehorne, J. P. Coyle, A. Mahmood, W. H. Monillas, G. P. A. Yap, S. T. Barry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3240-3247.
- [78] A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2276-2281.
- [79] M. K. T. Tin, G. P. A. Yap, and D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 998-1001.
- [80] a) M. L. Ziegler, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 430; *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1969**, *8*, 455-456; b) H. P. Latscha, P. B. Hormuth, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 281; *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1968**, *7*, 299.
- [81] K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322-329.
- [82] H. Kondo, Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 500-501.
- [83] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300.
- [84] S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10359-10363.
- [85] a) Z. Li, S. T. Barry, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1728-1735; b) B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
- [86] a) S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274-289; b) S. Schmidt, S. Schulz, M. Bolte, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 2210-2213.
- [87] a) R. T. Boéré, V. Klassen, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4147-4154; b) R. P. Rose, C. Jones, C. Schulten, S. Aldridge, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8477-8480; c) J. Baldamus, C. Berghof, M. L. Cole, D. J. Evans, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2802-2804; d) D. Heitmann, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, 1877-1882.
- [88] C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10081-10084; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933-9936.
- [89] a) R. J. Baker, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3940-3943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3852-3855.
- [90] C. A. Nijhuis, E. Jellema, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, P. H. M. Budzelaar, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2089-2099.

- [91] a) H. Li, T. Aaltonen, Z. Li, B. S. Lim, R. G. Gordon, *The Open Inorganic Chemistry Journal* **2008**, 2, 11-17; b) H. Wang, R. G. Gordon, R. Alvis, R. M. Ulfing, *Chem. Vap. Deposition* **2009**, 15, 312-319.
- [92] a) M. Lux, F. Edelmann, U. Reissmann, W. Rohde, *EP000000687693A1*, **1995**; b) M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8125-8126; c) K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak, *Macromolecules* **1997**, 30, 3159-3163.
- [93] H. Nagashima, M. Gondo, S. Masuda, H. Kondo, Y. Yamaguchi, K. Matsubara, *Chem. Commun.* **2003**, 442-443.
- [94] S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3582-3592.
- [95] M. Wedler, H. W. Roesky, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, C1-C3.
- [96] a) A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6349-6355; b) A. P. Milanov, R. A. Fischer, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11405-11416; c) A. P. Milanov, T. B. Thiede, A. Devi, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17062-17063; d) A. P. Milanov, T. Toader, H. Parala, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Bock, H.-W. Becker, D. K. Ngwashi, R. Cross, S. Paul, U. Kunze, R. A. Fischer, A. Devi, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5443-5455; e) A. P. Milanov, K. Xu, A. Laha, E. Bugiel, R. Ranjith, D. Schwendt, H. J. Osten, H. Parala, R. A. Fischer, A. Devi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 36-37; f) T. B. Thiede, M. Krasnopolski, A. P. Milanov, T. de los Arcos, A. Ney, H.-W. Becker, D. Rogalla, J. Winter, A. Devi, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1430-1440; g) K. Xu, R. Ranjith, A. Laha, H. parala, A. P. Milanov, R. A. Fischer, E. Bugiel, J. Feydt, S. Irsen, T. Toader, C. Bock, D. Rogalla, H.-J. Osten, U. Kunze, A. Devi, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 651-658.
- [97] V. Krisyuk, A. N. Gleizes, L. Aloui, A. Turgambaeva, B. Sarapata, N. Prud'Homme, F. Senocq, D. Samelor, A. Zielinska-Lipiec, S. de Caro, C. Vahlas, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, D454-D461.
- [98] F. Raschig, *Patentschrift 192783*, **1907**.
- [99] Pechiney, Ugine, Kuhlmann, *OE317247*, **1972**.
- [100] H. Kindler, D. Schuler, *Patentschrift 1235935*, **1976**.
- [101] S. Masanori, M. Masahiro, T. Makoto, Y. Takehiko, M. Hiroaki, *JP04221354*, **1992**.
- [102] B. Luo, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3431-3437.
- [103] S.-H. Huang, T. Pilvi, X. Wang, M. Leskela, M. G. Richmond, *Polyhedron* **2010**, 29, 1754-1759.

- [104] D. Gaess, "Hydrazidverbindungen des Niobs und Tantals im Kontext der Chemical Vapor Deposition von Refraktärmetallnitriden", Dissertation Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [105] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fetting, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12498-12509.
- [106] J.-S. M. Lehn, S. Javed, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 993-1000.
- [107] M. J. Abrams, S. K. Larsen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2031-2035.
- [108] W. J. Evans, G. Kociol-Köhn, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3592-3600.
- [109] D. K. Gaskill, N. Bottka, M. C. Lin, *J. Cryst. Growth* **1986**, *77*, 418-423.
- [110] L. McElwee-White, "Synthesis of Tungsten Nitrene Complexes as Precursors for Tungsten Nitride", AD-A281592, **1994**.
- [111] D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhotia, J. G. Ekerdt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4698-4700.
- [112] a) A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **1990**, *99*, 385-389; b) A. Wakahara, A. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *54*, 709-711.
- [113] a) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353-355; b) S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2021-2023; c) M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, R. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 3108-3110; d) K. G. Fertitta, A. L. Holmes, J. G. Neff, F. J. Ciuba, R. D. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1823-1825.
- [114] Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, B. J. Bae, B. Kim, J. T. Park, K.-S. Yu, Y. Kim, *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 200-202.
- [115] J.S. M. Lehn, S. Javed, D. M. Hoffman, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 280-284.
- [116] a) D. Gaess, K. Harms, M. Pokoj, W. Stolz, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6688-6701; b) H. M. Ajmera, T. J. Anderson, J. Koller, L. McElwee-White, D. P. Norton, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6038-6045.
- [117] H. Kim, C. Lavoie, M. Copel, V. Narayanan, D.-G. Park, S. M. Rossnagel, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5848-5855.
- [118] <http://goldbook.iupac.org/A00269.html>; <http://goldbook.iupac.org/H02880.html>.
- [119] A. Pinner, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 182-184.
- [120] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2839-2843.
- [121] F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 230; *Angew. Chem., Internat. Edit.* **1964**, *3*, 232.

- [122] F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie*, **1966**, *97*, 554-569.
- [123] G. S. Gol'din, V. G. Poddubnyi, A. A. Simonova, G. S. Shor, A. Rybakov, *Zh. Organicheskoi Khim.* **1969**, *5*, 1404-1410.
- [124] R. F. Smith, R. R. Soelch, T. P. Feltz, M. J. Martinelli, S. M. Geer, *J. Heterocyc. Chem.* **1981**, *18*, 319-325.
- [125] T. Curtius, G. M. Dedichen, *J. prakt. Chem.* **1894**, *50*, 245-273.
- [126] a) T. Kauffmann, S. Spaude, D. Wolf, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 344; *Angew. Chem., Internat. Edit.* **1963**, *2*, 217; b) T. Kauffmann, S. Spaude, D. Wolf, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3436-3443.
- [127] a) J. Lewis, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 169-170; b) J. Lewis, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 734-739; c) J. Lewis, T. D. O'Donogue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736-742.
- [128] a) F. Gerstner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 135-146; b) J. J. Hlavka, P. Bitha, Y.-I. Lin, *U. S. Patent 4544759*, **1985**.
- [129] P. J. Shapiro, L. M. Henling, R. E. Marsh, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4560-4565.
- [130] a) G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, E. Bordignon, P. M. Dolcetti, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4435-4444; b) G. Albertin, S. Antoniutti, E. Bordignon, S. Pattaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4445-4453; c) G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, M. Bergamo, E. Bordignon, G. Pelizzi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 479-489.
- [131] V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1014-1017; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 961-964.
- [132] M. R. J. Elsegood, C. Redshaw, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3530-3534.
- [133] M. O. Kristen, P. Preishuber-Flügel, B. Bildstein, A. Krajete, *European Patent Application 1336615A2*, **2003**.
- [134] a) A. Krajete, G. Steiner, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, M. O. Kristen, P. Preishuber-Flügel, B. Bildstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1740-1752; b) R. Schlund, M. Lux, F. Edelmann, U. Kilimann, *Offenlegungsschrift 4420783A1*, **1995**.
- [135] P.-J. T'iong, A. D. Schofield, J. D. Selby, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 85-87.
- [136] M. R. Crimmin, D. A. Colby, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Dalton Trans.* **2011**, 514-522.
- [137] a) P. B. Kettler, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Zubietta, M. J. Abrams, S. K. Larsen, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 13-20; b) J. E. Andrew, P. W. Ball, A. B. Blake, *Chem. Comm.* **1969**, 143-144.

- [138] www.who.int.
- [139] D. Attanasio, V. Fares, O. Imeratori, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1476-1477.
- [140] S. S. Tandon, L. K. Thompson, R. C. Hynes, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2210-2214.
- [141] a) G. Pellizzari, A. Gaiter, *Gazzetta Chimica Italiana* **1914**, *44*, 78-85; b) G. B. L. Smith, E. Anzelmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2730.
- [142] a) L. F. Audrieth, G. C. Hale, *U. S. Patent* 2929698, **1944**; b) L. F. Audrieth, G. C. Hale, *U.S. Patent* 2929699, **1944**; c) W. Sauermilch, *Explosivstoffe*, **1964**, *12*, 197-199; d) D. R. Satriana, *U.S. Patent* 3285958, **1964**; e) R. F. Haldeman, R. C. Bell, *U. S. Patent* 3268376, **1966**; f) E. T. Niles, B. H. Seaman, *U. S. Patent* 3288660, **1966**; g) E. T. Niles, *U. S. Patent* 3321494, **1967**; h) E. A. Takacs, *U. S. Patent* 3354172, **1967**; i) P. D. Oja, *U. S. Patent* 3338762, **1967**; j) W. Sauermilch, *Auslegeschrift* 1518197, **1969**.
- [143] K. A. Jensen, B. Nygaard, *Acta Chem. Scan.* **1949**, *3*, 481-486.
- [144] Z. A. Savel'eva, G. V. Romanenko, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1737-1740.
- [145] Erste Synthese der Liganden: F. L. Scott, M. Cashman, J. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5802.
- [146] a) I. M. Müller, R. Robson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4527-4530; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4357-4359; b) I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519-4520; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4385-4386; c) I. M. Müller, S. Spillmann, H. Franck, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2207-2213; d) I. M. Müller, D. Möller, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 485-488; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2969-2973; e) I. M. Müller, D. Möller, K. Föcker, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3318-3324; f) I. M. Oppel, K. Föcker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 408-411; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 402-405.
- [147] M. J. R. Brandsma, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1867-1870.
- [148] a) T. J. J. Sciarone, C. A. Nijhuis, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 2058-2065; b) C. L. Boyd, A. E. Guiducci, S. R. Dubberley, B. R. Tyrrell, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **2002**, 4175-4184; c) K.-M. Wu, C.-A. Huang, K.-F. Peng, C.-T. Chen, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9679-9687; d) S. Bambirra, E. Otten, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 1950-1952.
- [149] R. F. Smith, R. R. Soelch, T. P. Feltz, M. J. Martinelli, Susan M. Geer, *J. Heterocyc. Chem.* **1981**, *18*, 319-325.
- [150] Erstmalige Synthese von *N*-Dimethylamino-*N'*-*iso*-propylacetamidin: S. Pulz, *Bachelor-Arbeit*, Philipps-Universität Marburg **2012**.

- [151] A. Pinner, F. Klein, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 4-11.
- [152] H. Reitter, E. Hess, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3020-3025.
- [153] G. S. Gol'din, V. G. Poddubnyi, E. V. Orlova, A. V. Kisin, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1973**, *9*, 517-521.
- [154] A. Olczak, M. Szczesio, J. Golka, C. Orlewska, K. Gobis, H. Foks, M. L. Glówka, *Acta Cryst. C* **2011**, *67*, o37-o42.
- [155] K. Martens, H. Dehne, H. Reinke, *Synthesis* **2001**, *5*, 696-698.
- [156] G. Asensio, E. González Núnẽz, M. J. Rodrigo, T. Varea, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1799-1801.
- [157] G. Asensio, E. Golzalez-Nunez, M. J. Rodrigo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 263.
- [158] J. H. Cooley, E. J. Evain, R. D. Willett, J. T. Blanchette, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1048-1051.
- [159] a) R. Dorn, "*Neues zu Gallan-Aminaddukten und ihrer Anwendung in der Gasphasenepitaxie*", Dissertation Philipps-Universität Marburg/Lahn, **1992**; b) M. Müller, "*Entwicklung von Gruppe-III-Präkursoren für die Anwendung in der Gasphasenepitaxie (MOVPE)*", Dissertation Philipps-Universität Marburg/Lahn, **1993**.
- [160] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 4852-4857.
- [161] a) T. Clark, J. Cochrane, S. F. Colson, K. Z. Malik, S. D. Robinson, J. W. Steed, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1875-1880; b) N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988-9997; c) A. M. Arif, D. C. Bradley, H. Dawes, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2159-2164; d) R. P. Davies, D. J. Linton, P. Schooler, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 619-622; e) J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 178-187; f) F. Qian, K. Liu, H. Ma, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8071-8083.
- [162] W. J. Stratton, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3191-3195.
- [163] R. Steudel, „*Chemie der Nichtmetalle*“, Walter de Gruyter Berlin, **1998**, 2. Auflage.
- [164] a) S.-C. Jung, N. Imaishi, H.-C. Park, *Proc. Electrochem. Soc.* **1996**, *96*, 253-265; b) Y.S. Shin, M. Yoshida, Y. Akiyama, N. Imaishi, S. C. Jung, *J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 5227-5232; c) L.J. Lingg, A. D. Berry, A. P. Purdy, K. J. Ewing, *Thin Solid Films* **1992**, *209*, 9-16; d) Y. Nishida, K. Fujiura, H. Sato, S. Sugawara, K. Kobayashi, S. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L1692-1694; e) K. Chikuma, A. Onoe, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 5582-5587; f) J. S. Matthews, O. Just, B. Obi-Johnson, W. S. Rees Jr., *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 129-132; g) J. R. Babcock, D. D. Benson, A. Wang, N. L. Edleman, J. A. Belot, M. V.

- Metz, T. J. Marks, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 180-183; h) T. Hatanpää, J. Ihanus, J. Kansikas, I. Mutikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1846-1852.
- [165] a) H. Sternschulte, M. Schreck, B. Stritzker, A. Bergmaier, G. Dollinger, *phys. stat. sol.a* **1999**, *174*, 65-72; b) J. A. Samuels, W.-C. Chiang, C.-P. Yu, E. Apen, S. C. Smith, D. V. Baxter, K. G. Caulton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1684-1692; c) M. J. Nystrom, B. W. Wessels, D. B. Studebaker, T. J. Marks, W. P. Lin, G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 365-367; d) M. M. Sung, C. G. Kim, J. Kim, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 826-831; e) W. Koh, S.-J. Ku, Y. Kim, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, *4*, 192-195.
- [166] G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, E. Tondello, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 185-189.
- [167] D. Y. Kim, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4942-4948.
- [168] L. Crociani, G. Rossetto, S. Kaciulis, A. Mezzi, N. El-Habra, V. Palmieri, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 414-419.
- [169] a) H. C. Brown, A. Khuri, S. C. Kim, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2229-2233; b) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3343-3349.
- [170] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1862-1866.
- [171] H. Sachdev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2681-2685.
- [172] A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224-232.
- [173] I. A. Guzei, S. Dagonne, R. F. Jordan, *Acta. Cryst. C* **2000**, *56*, e134-e135.
- [174] H. O. Pierson, "Handbook of refractory carbides and nitrides", Noyes Publications, **1996**, New Jersey.
- [175] a) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084-6085; b) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8-12.
- [176] a) K. Shohno, T. Komatsu, K. Chol, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1546-1550; b) T. Goto, T. Tanaka, H. Masumoto, T. Hirai, *J. Mater. Sci. Mater. Elec.* **1994**, *5*, 324-328; c) M. N. P. Carreno, J. P. Bottecchia, I. Pereyra, *Thin Solid Films* **1997**, *308-309*, 219-222; d) M. Hirayama, K. Shohno, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 1671-1676.
- [177] a) T. Takahashi, H. Itoh, M. Kuroda, *J. Cryst. Growth.* **1981**, *53*, 418-422; b) N. Patibandla, K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3558-3565.
- [178] a) J. Kouvetakis, V. V. Patel, C. W. Miller, D. B. Beach, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3929-3933; b) A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski, C.-P. Liages, *Diamond Relat. Mater.* **1993**, *2*, 201-206; c) G. S. Guryev, E. A. Maximvskiy, Yu. M. Rummyantsev, N. I. Fainer,

- M. L. Kosinova, *J. Phys. IV France* **1995**, 5, 695-698; d) S. V. Nguyen, T. Ngyuen, H. Treichel, O. Spindler, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 1633-1638.
- [179] a) A. R. Phani, G. S. Devi, S. Roy, V. J. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 684-685; b) G. A. Battiston, D. Berto, A. Convertino, D. Emiliani, A. Figueras, R. Gerbasi, S. Viticoli, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 4600-4604.
- [180] W. Schmolla, H. L. Hartnagel, *Solid-State Electronics* **1983**, 26, 931-939.
- [181] J.-H. Boo, C. Rohr, W. Ho, *Phys. stat. sol. a* **1999**, 176, 705-710.
- [182] a) L. Maya, H. L. Richards, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 406-409; b) L. Maya, H. L. Richards, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 1985-1987.
- [183] a) H. Kuenzli, P. Gantenbein, R. Steiner, P. Oelhafen, *J. Nucl. Mater.* **1992**, 196-198, 622-626; b) H. Kuenzli, P. Gantenbein, R. Steiner, P. Oelhafen, *Fresenius' J. Analytical Chemistry* **1993**, 346, 41-44; c) M. C. Polo, J. Cifre, J. Puigdollers, J. Esteve, *Thin Solid Films* **1994**, 253, 136-140.
- [184] G. Zhao, T. Stacy, E. J. Charleson, E. M. Charleson, C. H. Chao, M. Hajsaid, J. Meese, G. Popovici, M. Prelas, *Appl. Phys. Letters* **1992**, 61, 1119-1121.
- [185] D. S. Williams, E. A. Dein, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 657-664.
- [186] J. S. Lewis, S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawal, G. B. Feeman, E. K. Barefield, *Materials Letters* **1996**, 27, 327-332.
- [187] M. Odawara, T. Udagawa, G. Shimaoka, *Japanese Journal of Applied Physics 1*, **2005**, 44, 681-683.
- [188] J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, Y. Kim, Y.-S. Kim, J. T. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **1999**, 34, S532-S537.
- [189] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mater. Sci. Eng.* **1997**, R21, 47-100.
- [190] a) H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Letters* **1969**, 15, 327-329; b) L. Baixia, L. Yinkui, L. Yi, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 117-127.
- [191] A. C. Jones, C. R. Whitehouse, J. S. Roberts, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, 1, 65-74.
- [192] a) M.A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417-4446; b) L. Baixia, L. Yinkui, L. Yi, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 117-127.
- [193] a) D. R. Carley, J. H. Dunn, *U. S. Patent 3375129*, **1968**; b) D. L. Schmidt, R. Hellmann, *U. S. Patent 3462288*, **1969**.
- [194] Y. Takahashi, K. Yamashita, S. Motojima, K. Sugiyama, *Surf. Sci.* **1979**, 86, 238-245.
- [195] H. Choi, S. Hwang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2323-2325.

- [196] A. M. Andreas, *U. S. Patent 4740606*, **1988**.
- [197] J. Lorberth, R. Dorn, S. Wocadlo, W. Massa, E. O. Göbel, T. Marschner, H. Protzmann, O. Zsebök, W. Stolz, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 576-579.
- [198] J. McMurran, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6638-6644.
- [199] J. McMurran, J. Kouvetakis, D. C. Nesting, D. J. Smith, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5233-5237.
- [200] J. McMurran, J. Kouvetakis, D. J. Smith, *Appl. Phys. Letters* **1999**, *74*, 883-886.
- [201] J.-W. Hwang, J. P. Campbell, J. Kozubowski, S. A. Hanson, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 517-525.
- [202] J. A. Jegier, S. McKernan, A. P. Purdy, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1003-1010.
- [203] J. S. Foord, T. J. Whitaker, D. O'Hare, A. C. Jones, *J. Cryst. Growth* **1994**, *136*, 127-132.
- [204] www.sigmaaldrich.com; NMe₃·HCl: 100.4 mmol/€, Chinuclidin·HCl: 0.2 mmol/€; Stand: 17.05.2012.
- [205] A. H. Bhioyam, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2779-2808.
- [206] C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1621-1627.
- [207] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 431-437.
- [208] A. L. Brazeau, S. T. Barry, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7287-7291.
- [209] S. T. Barry, P. G. Gordon, M. J. Ward, M. J. Heikkilä, W. H. Monillas, G. P. A. Yap, M. Ritala, M. Leskelä, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9425-9430.
- [210] a) G. A. Pierce, N. D. Coombs, D. J. Willock, J. K. Day, A. Stasch, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2007**, 4405-4412; b) M. Findlater, N. J. Hill, A. H. Cowley, *Polyhedron* **2006**, *25*, 983-988.
- [211] L. C. Ziffle, A. P. Kenney, S. T. Barry, J. Müller, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1832-1840.
- [212] W. Uhl, M. Layh, B. Rezaeirad, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12275-12283 und dort zitierte Arbeiten.
- [213] a) A. Meller, *Monatshefte der Chemie* **1968**, *99*, 1649-1661; b) H. Nöth, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 558-576; c) J. R. Durig, S. Chatterjee, J. M. Casper, J. D. Odom, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1805-1811; d) L. K. Peterson, G. L. Wilson, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3171-3177.

- [214] V. Lakhota, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 546-552.
- [215] B. Luo, S. Y. Lee, J. M. White, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 629-638.
- [216] B. Luo, W. L. Gladfelter, *Chem. Commun.* **2000**, 825-826.
- [217] N. R. Fetter, B. K. W. Bartocha, *US3316067* **1967**.
- [218] C.-Y. Lin, C.-F. Tsai, H.-J. Chen, C.-H. Hung, R.-C. Yu, P.-C. Kuo, H. M. Lee, J.-H. Huang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3067-3073.
- [219] H. Nöth, A. Schlegel, B. Singaram, J. Knizek, P. Mayer, S. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 173-180.
- [220] B. Luo, V. G. Young Jr., W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1705-1709.
- [221] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400-2406.
- [222] a) S. Javed, D. M. Hoffman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5251-5256; b) R. Guillard, A. Zrineh, A. Tabard, A. Endo, B. C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4476-4482; c) L. M. Engelhardt, M. G. Gardiner, C. Jones, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3053-3057; d) B. Vidjayacoumar, D. J. H. Emslie, J. M. Blackwell, S. B. Clendenning, J. F. Britten, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4854-4866; e) C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983-1991.
- [223] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [224] C.-F. Tsai, H.-J. Chen, J.-C. Chang, C.-H. Hung, C.-C. Lai, C.-H. Hu, J.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2183-2188.
- [225] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuß, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 2081-2095.
- [226] a) F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018-2027; b) S.-J. Kim, N. Yang, D.-H. Kim, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* **2000**, *19*, 4036-4042; c) J. Ashenhurst, L. Brancalion, S. Gao, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, G. Wu, Q. G. Wu, *Organometallics* **1998**, *17*, 5334-5341.
- [227] a) K. Mertz, W. Schwarz, V. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess, H. D. Hausen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *429*, 99-104; b) P.-T. Chou, Y.-M. Cheng, C.-W. Lin, G.-H. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 80-87; c) E. Iravani, B. Neumüller, *Organometallics* **2003**, *22*, 4129-4135.

- [228] a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 311-317; b) J. T. Leman, H. A. Roman, A. R. Barron, *Organometallics* **1993**, *12*, 2986-2990.
- [229] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482-4491.
- [230] T. E. Cole, R. Quitanilla, S. Rodewald, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1990**, *20*, 55-63.
- [231] J. Kollonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1515.
- [232] a) R.-C. Yu, J.-H. Huang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 975-980; b) P.-C. Kuo, J.-H. Huang, C.-H. Hung, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1440-1444; c) J.-H. Huang, H.-J. Chen, J.-C. Chang, C.-C. Zhou, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2001**, *20*, 2647-2650.
- [233] a) O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 322-329; b) O. Ciobanu, P. Roquettel, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530-4534; c) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 789-793; d) M. Mohlen, B. Neumüller, A. Dahti-Mommertz, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1631-1637.
- [234] a) T. B. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875-12876; b) R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348-354.
- [235] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 2048-2052.
- [236] a) H. Nöth, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1373-1379; b) J. R. Durig, S. Chatterjee, J. M. Casper, J. O. Odom, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1805-1811; c) A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2049-2051; d) W. C. Price, R. D. B. Fraser, T. S. Robinson, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Soc.* **1950**, 131-137.
- [237] a) C. Bonnier, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1067-1072; b) H. T. Al-Masri, J. Sieler, P. Lönnecke, P. C. Junk, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7162-7169; c) T. H. Hseu, L. A. Larsen, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 330-334.
- [238] W. Sucrow, L. Zuhlke, M. Slopianka, J. Pickardt, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2818-2833.
- [239] U. Dümichen, K.-H. Thiele, T. Gelbrich, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 71-75.
- [240] a) J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183-8185; b) U. Dümichen, T. Gelbrich, J. Sieler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1915-1920; c) G. W. Fraser, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3742-3749.
- [241] a) I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 189-90; b) P. C. Andrews, M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 249-255; c) E. Hecht, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 390.

- [242] a) U. G. Joung, T. H. Kim, D. J. Joe, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1587-1594; b) K. Nienkemper, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1572-1589; c) J. A. Kanters, F. G. P. M. van Mier, R. L. L. M. Nijs, F. van der Steen, G. van Koten, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 1391-1394; d) A. Gao, Y. Mu, J. Zhang, W. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3613-3621.
- [243] I. B. Gorrel, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 194.
- [244] N. W. Mitzel, C. Lustig, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1532-1539.
- [245] S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2004**, *23*, 5877-5880.
- [246] J.-W. Hwang, S. A. Hanson, D. Britton, J. F. Evans, K. F. Jensen, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 342-343.
- [247] a) W. Uhl, B. Rezaeirad, M. Layh, E. Hagemeyer, E.-U. Würthwein, N. Ghavtadze, I. Kuzu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12195-12198; b) D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Comm.* **1998**, 753-754; c) W. Uhl, T. Abel, A. Hepp, S. Grimme, M. Steinmetz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 543-551; d) H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602-612.
- [248] a) H. Vankatova, L. Broeckert, F. De Proft, R. Olejnik, J. Turek, Z. Padelkova, A. Ruzicka, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9454-9464; b) L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton* **1988**, 1011-1020; c) P. von Rague Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 622-624.
- [249] a) S. Nogai, A. Schriewer, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 3165-3171; b) R. J. Baker, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3940-3943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3852-3855; c) S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2009**, 2326-2336.
- [250] a) S. L. Stoll, E. G. Gillan, A. R. Barron, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, *2*, 182-184; b) B. D. Fahlman, A. R. Barron, *Organometallics* **1998**, *17*, 5310-5314; c) S. L. Stoll, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1315-1321.
- [251] a) T. Belgardt, J. Storre, A. Klemp, H. Gornitzka, L. Haming, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3747-3751; b) H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F. H. Görlitz, L. Pohl, M. Hostalek, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2093-2099; c) B.-J. Bae, J. E. Park, B. Kim, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 128-134; d) M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794-2799.
- [252] M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 268-270.
- [253] B. Luo, V. G. Young Jr., W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 268-275.

- [254] I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988-2996.
- [255] a) K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4658-4663; b) M. P. Coles, S. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young Jr., *Organometallics* **1997**, *16*, 5183-5194; c) A. L. Brazeau, G. A. DiLabio, K. A. Kreisel, W. Monillas, G. P. A. Yap, S. T. Barry, *Dalton Trans* **2007**, 3297-3304.
- [256] U. Braun, T. Haberer, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3629-3643.
- [257] K. Töpel, K. Hensen, J. W. Bats, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 828-830.
- [258] M. Yamashita, Y. Aramaki, K. Nozaki, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1774-1782.
- [259] a) T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6541-6543; b) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, *22*, 242-249; c) 259c V. H. Gessner, C. Strohm, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412-14413.
- [260] a) H. Pedersen, S. Leone, O. Kordina, A. Henry, S.-I. Nishizawa, Y. Koshka, E. Janzén, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2434-2453; b) M. D. Allendorf, A. M. B. van Mol, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *9*, 1-48.
- [261] a) S. F. Yoon, H. Yang, J. Ahn, Q. Zhang, *Vacuum* **1998**, *49*, 67-74; b) J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chemical Physics Lett.* **1998**, *292*, 567-574.
- [262] a) Y. Uchiyama, A. Masuda, H. Matsumura, *Thin Solid Films* **2001**, *395*, 275-279; b) C. Pavelescu, J. P. McVittie, C. Chang, K. C. Saraswat, *Thin Solid Films* **1992**, *217*, 68-74.
- [263] P. Benzi, E. Bottizzo, L. Operti, R. Rabezzana, G. A. Vaglio, P. Volpe, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2506-2513.
- [264] S. Reich, H. Suhr, B. Waimmer, *Thin Solid Films* **1990**, *189*, 293-302.
- [265] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, *Nature* **1995**, *374*, 526-528.
- [266] a) T. P. Smirnova, A. M. Badalyan, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. N. Shmakov, I. P. Asanov, V. I. Rachlin, A. N. Fomina, *Thin Solid Films* **2003**, *429*, 144-151 und dort zitierte Arbeiten; b) T. P. Smirnova, A. M. Badalyan, V. O. Borisov, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, A. N. Shmakov, A. V. Nartova, V. I. Rakhlin, A. N. Fomina, *High Energy Chemistry* **2003**, *37*, 348-354 und dort zitierte Arbeiten.
- [267] A. M. Basalyan, V. Belyi, N. Gel'fond, I. Igumenov, M. Kosinova, N. Morozova, A. Rastorguev, Y. Rumyantsev, T. Smirnova, N. Fainer, L. Yakovkina, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 556-580.
- [268] R. G. Gordon, J.-S. Lehn, H. Li, *US2008003359A1*, **2008**.

- [269] J. S. Jung, S. H. Yun, M. Kim, S. W. Han, Y. J. Park, S. J. Shin, K. W. Sung, S. K. Lee, *WO2010079979A2*, **2010**.
- [270] B. Wrackmeyer, *J. Mag. Res.* **1985**, *61*, 536-539.
- [271] Z. Padelkova, A. Havlik, P. Svec, M. S. Nechaev, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2651-2657.
- [272] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367-11375.
- [273] C. Elschenbroich, „Organometallchemie“, Teubner Verlag, 2008, 6. Ausgabe.
- [274] F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, R. Tonner, R. Haunschild, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10716-10721.
- [275] a) I. A. Guzei, V. I. Timokhin, R. West, *Acta Cryst C* **2006**, *62*, m90-m92; b) T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639-641.
- [276] C. Jones, P. C. Junk, S. G. Leary, N. A. Smithies, J. W. Steed, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 533-536.
- [277] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 501-504.
- [278] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Polyhedron* **2002**, *21*, 619-627.
- [279] H. H. Karsch, P. A. Schlüter, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 433-436.
- [280] N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2095-2100.
- [281] G. Gibson, K. Schug, J. R. Crook, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 876-878.
- [282] a) I. Hargittai, G. Schulz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K Maltsev, O. M. Nefedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2895-2896; b) H. H. Karsch, P. A. Schlüter, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 433-436; c) J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, R. West, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1514-1515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1441-1442.
- [283] L. D. Lv, J.-J. Li, W. Yang, C.-X. Ren, Y.-Q. Ding, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, o870.
- [284] R. S. Ghadwal, K. Propper, B. Dittrich, P. G. Jones, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 358-364.
- [285] V. Lorenz, K. Jacob, C. Wagner, H. Görls, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2855-2861.
- [286] J. Stejskal, J. Leitner, D. Sedmidubský, M. Nevřiva, P. Beran, A. Strejč, *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 587-594.
- [287] T. Hatanpää, M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3219-3226.

- [288] B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247-2253.
- [289] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2770-2776.
- [290] C. H. Winter, T. S. Lewkebandara, K. C. Jayaratne, *U. S. Patent Application 5591483*, **1997**.
- [291] J. M. Pietryga, J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Polyhedron* **2006**, 25, 259-265.
- [292] D. Gaess, K. Reuter, J. Sundermeyer, *EP2048146A2*, **2008**.
- [293] J. Koller, H. M. Ajmera, K. A. Abboud, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4457-4462.
- [294] J. Saba, D. M. Hoffman, *62nd Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Houston, Tx, United States, 19-22. October 2006*.
- [295] a) N. Hollingsworth, A. L. Johnson, K. C. Kieran, *238th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, 16-20. August 2009*; b) A. L. Johnson, N. Hollingsworth, A. Kingsley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Organometallics* **2009**, 28, 2650-2653.
- [296] S. Banerjee, Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5066-5077.
- [297] T. K. Panda, H. Tsurugi, K. Pal, H. Kaneko, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, 29, 34-37.
- [298] Y. Li, A. Turnas, J. R. Ciszewski, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6298-6306.
- [299] G. Szigethy, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 125-135.
- [300] J.-H. Huang, L.-S. Chi, R.-C. Yu, G. J. Jiang, W.-T. Yang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2001**, 20, 5788-5791.
- [301] K.-C. Hsieh, J.-C. Chang, M.-T. Lee, C.-H. Hu, C.-H. Hung, H. M. Lee, J.-H. Huang, M.-H. Wang, T.-Y. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3517-3524.
- [302] H. Herrmann, J. L. Fillol, T. Gehrman, M. Enders, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8131-8146.
- [303] J.-S. M. Lehn, D. M. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 327-332.
- [304] K. Hensen, A. Lemke, M. Bolte, *Acta Cryst. C* **1999**, 55, 863-867.
- [305] W. A. Howard, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, C1-C4.
- [306] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630, 2576-2578.

- [307] P. A. Williams, A. C. Jones, N. L. Tobin, P. R. Chalker, S. Taylor, P. A. Marshall, J. F. Bickley, L. M. Smith, H. O. Davies, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 309-314.
- [308] Die Daten der Komplexe sind in der Kristallstrukturdatenbank CCDC hinterlegt worden: *cis*-[HfCl₄(3-Methylpyrazol)₂]: I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *private communication* **2001**, CCDC-Listeneintrag QERSUB; *cis*-[HfCl₄(3,5-Dimethylpyrazol)₂]: I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *private communication* **2001**, CCDC-Listeneintrag QERTAI. Eine Veröffentlichung dieser Komplexe in wissenschaftlichen Journalen ist bisher nicht erfolgt.
- [309] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696-10697;
- [310] E. T. Cantat, C. R. Graves, K. C. Jantunen, C. J. Burns, B. L. Scott, E. J. Schelter, D. E. Morris, P. J. Hay, J. L. Kiplinger *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17537-17551.
- [311] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203;
- [312] H.-T. Chiu, S.-H. Chuang, C.-E. Tsai, C.-H. Lee, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2187-2190.
- [313] K. S. Heinselman, V. M. Miskowski, S. J. Geib, L. C. Wang, M. D. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5530-5538.
- [314] E. Sebe, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2109-2118.
- [315] U. Müller, „*Anorganische Strukturchemie*“, Teubner Verlag Wiesbaden, 2008, 5. Auflage.
- [316] W. F. Donovan, P. W. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 894-896.
- [317] P. T. Greene, P. L. Orioli, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1621-1624.
- [318] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 2569-2571.
- [319] a) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, *Organometallics* **1992**, *11*, 2452-2457; b) S. Jao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1326-1335; c) S. S. Rozenel, W. A. Chomitz, J. Arnold, *Organometallics* **2009**, *28*, 6243-6253; d) O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Dalton Trans.* **2006**, 4506-4513.
- [320] H. Dreves, A. Schmeißer, H. Hartung, U. Baumeister, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 853-857.
- [321] H.Y. Au-Yeung, C. H. Lam, C.-K. Lam, W.-Y. Wong, H. K. Lee, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7695-7697.
- [322] a) H. K. Lee, T. S. Lam, C.-K. Lam, H.-W. Li, S. M. Fung, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1310-1318; b) R. Krishnamurthy, W. B. Schaap, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 799-810.

- [323] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367-2379.
- [324] S.-J. Peng, H.-Y. Hou, *Acta Cryst. E* **2006**, 62, m2535-m2537.
- [325] A. Panda, M. Stender, M. M. Olmstead, P. Lkavins, P. P. Power, *Polyhedron* **2003**, 22, 67-73.
- [326] S. Javed, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11984-11992.
- [327] J. M. Bakker, G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, D. R. Turner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, 633, 251-255.
- [328] C. E. Anderson, A. S. Batsanov, P. W. Dyer, J. Fawcett, J. A. K. Howard, *Dalton Trans.* **2006**, 5362-5378.
- [329] P. Werndrup, S. Gohil, V. G. Kessler, M. Kritikos, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **2001**, 20, 2163-2169.
- [330] A. Bondi, *J. Phys. Chem* **1964**, 68, 441-451.
- [331] J. B. Gilroy, B. O. Patrick, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1287-1294.
- [332] M. Pickel, T. Casper, A. Rahm, C. Dambouwy, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 4337-4352.
- [333] A. Maurer, D. Fenske, J. Beck, W. Hiller, J. Strahle, E. Bohm, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, 43, 5-10.
- [334] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5168 -5172.
- [335] W. Clegg, S. R. Acott, C. D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2581-2583.
- [336] J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 21, 29-62.
- [337] B. T. Heaton, C. Jacob, P. Page, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 193-229.
- [338] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- [339] N. A. Griffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1342-1359.
- [340] H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1894**, 27, 1679-1693.
- [341] H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1894**, 27, 320-322.
- [342] H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1892**, 25, 3175-3190.
- [343] A. M. Mattson, C. O. Jensen, R. A. Dutcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1284.
- [344] H. Hauptmann, A. Cid deMello Pêrisse, *Chem. Ber.* **1956**, 86, 1081-1094.

- [345] M. Busch, R. Schmidt, *J. prakt. Chemie* **1931**, 131, 182-192.
- [346] H. Hauptmann, A. Cid de Mello Périco, *Chem. Ber.* **1956**, 86, 1081-1094.
- [347] H. Hauptmann, A. Cid de Mello Périco, *Experientia* **1954**, 10, 60.
- [348] F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 706, 107-111.
- [349] H. v. Pechmann, P. Runge, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1894**, 27, 2920-2930.
- [350] H. Voswinckel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1903**, 36, 2483-2487.
- [351] H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1894**, 27, 1679-1693.
- [352] E. Bamberger, P. de Gruyter, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1893**, 26, 2783-2786.
- [353] D. Jerchel, R. Kuhn, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1950**, 568, 185-192.
- [354] H. Voswinckel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1903**, 36, 2483-2487.
- [355] L. Hunter, C. B. Roberts. *J. Chem. Soc.* **1941**, 820-823.
- [356] H. v. Pechmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1894**, 27, 1679-1693.
- [357] F. Fichter, E. Schiess, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1900**, 33, 747-752.
- [358] R. Wizinger-Aust, *Angew. Chem.* **1949**, 61, 33-34.
- [359] CIBA CH246475.
- [360] H. Fischer, *Angew. Chem.* **1933**, 46, 442-446.
- [361] H. Fischer, *Angew. Chem.* **1934**, 47, 685-696.
- [362] J. H. Yoe, R. M. Rush, *Anal. Chim. Acta* **1952**, 6, 526-527.
- [363] D. G. Miller, *Journal (Water Pollution Control Federation)* **1979**, 51, 2402-2412.
- [364] Jander, Blasius, „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*“, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 15. Auflage, 2002.
- [365] K. Ortner, U. Abram, *Polyhedron* **1999**, 18, 749-754.
- [366] M. L. Niven, H. M. N. Irving, L. R. Nassimbeni, A. T. Hutton, *Acta Cryst B* **1982**, 38, 2140-2145.
- [367] J. McB. Harrowfield, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1109-1113.
- [368] M. Laing, P. Sommerville, P. A. Alsop, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1247-1251.
- [369] K. S. Math, H. Freiser, *Talanta* **1971**, 18, 435-437.

- [370] J. B. Gilroy, P. O. Otieno, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1279-1286 und darin zitierte Veröffentlichungen.
- [371] I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn, *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 515-527.
- [372] G. R. Burns, C. W. Cunningham, V. McKee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1275-1280.
- [373] I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn, *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 195-199.
- [374] E. Lee-Ruff, *Chem. Rev.* **1977**, *6*, 195-214.
- [375] K. B. Jørgensen, *Molecules* **2010**, *15*, 4334-4358.
- [376] M. Kozicki, E. Sasiadek, *Radiation Measurements* **2011**, *46*, 510-526.
- [377] C. O. Jensen, W. Sacks, F. A. Baldauskis, *Science* **1951**, *113*, 65-66.
- [378] F. G. Smith, *Plant Phys.* **1952**, *27*, 445-456.
- [379] G. Lakon, *Ber. deutsch. bot. Ges.* **1939**, *57*, 191-203.
- [380] D. Wied, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 391-396.
- [381] R. Kuhn, D. Jerchel, *Ber. deutsch. chem. Ges. (A und B)* **1941**, *74*, 941-948.
- [382] A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, H. D. Durst, R. Xu, N. S. Dalal, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1849-1856.
- [383] R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie* **1964**, *95*, 457-479.
- [384] R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie* **1966**, *97*, 846-852.
- [385] E. Bamberger, J. Lorenzen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1892**, *25*, 3539-3547.
- [386] M. Acarbay, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, *677*, 127-128.
- [387] R. A. Abramovitch, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2326-2336.
- [388] R. H. Atallah, M. Z. Nazer, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1793-1796.
- [389] B. I. Buzikin, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2010**, *46*, 379-408.
- [390] B. I. Buzykin, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2010**, *46*, 1043-1062.
- [391] M. P. Weberski, C. C. McLauchlan, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 2371-2379.
- [392] G. Bai, P. Wei, A. Das, D. W. Stephan, *Organometallics* **2006**, *25*, 5870-5878.
- [393] D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 496-504; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 459-468.
- [394] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Seven, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3065.

- [395] E. Bamberger, E. Wheelright, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1892**, 25, 3201-3213.
- [396] M. Elkins, L. Hunter, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1598-1600.
- [397] L. Hunter, C. B. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1941**, 823-826.
- [398] R. Price, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3379-3385.
- [399] K. M. Severo, B. E. Zaitsev, V. I. Ivlieva, G. V. Avramenko, T. S. Kolodinat, B. I. Stepanov, *Zh. Neorg. Khim.* **1984**, 29, 2571-2575.
- [400] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, K. M. Severo, B. E. Zaitsev, V. I. Ivlieva, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, 32, 93-98.
- [401] S. Hong, A. K. Gupta, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6323-6325.
- [402] S. Hong, L. M. R. Hill, A. K. Gupta, B. D. Naab, J. B. Gilroy, R. G. Hicks, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4514-4523.
- [403] H. Irving, J. B. Gill, W. R. Cross, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2087-2095.
- [404] N. A. Frolova, S. Z. Vatsadze, V. E. Zavodnik, R. D. Rakhimov, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, 10, 1810-1818.
- [405] a) B. Hirsch, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1960**, 637, 189-203.
- [406] B. Hirsch, E.-A. Jauer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1965**, 682, 99-112.
- [407] S. Balt, W. E. Renkema, C. van Capelleveen, C. H. Stam, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 459-462.
- [408] G. B. Jameson, A. Muster, S. D. Robinson, J. N. Wingfield, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2448-2456.
- [409] Y. Kawamura, J. Yamauchi, N. Azuma, *Acta Cryst. B* **1997**, 53, 451-456.
- [410] D. Dale, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 278-287.
- [411] Z. A. Starikova, N. P. Bednyagina, E. A. Shugam, *J. Struct. Chem.* **1973**, 14, 530-531.
- [412] A. R. Siedle, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2052-2056.
- [413] J. B. Gilroy, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3388-3393.
- [414] J. B. Gilroy, M. J. Ferguson, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Commun.* **2007**, 126-128.
- [415] Z. V. Bezuglaya, M. Naser, G. B. Avramenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obshh. Khim.* **1991**, 61, 1902-1903.

- [416] M. Naser, G. B. Avramenko, Z. B. Bezuglaya, B. I. Stepanov, S. N. Taranova, *Zh. Obsh. Khim.* **1991**, *61*, 1035-1037.
- [417] D. T. Nguyen, T. D. Ha, H. T. Nguyen, *Tap Chi Hoa Hoc* **1987**, *25*, 12-13.
- [418] B. I. Stepanov, G. V. Avramenko, H. Saleh, S. I. Mustafaeva, *Zh. Obsh. Khim.* **1986**, *56*, 390-392.
- [419] T. S. Kolodina, G. V. Avramenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obsh. Khim.* **1983**, *53*, 1340-1343.
- [420] G. V. Avramenko, T. S. Kolodina, B. I. Stepanov, *Zh. Obsh. Khim.* **1983**, *53*, 2286-2291.
- [421] B. I. Stepanov, G. V. Avramenko, *Zh. Obsh. Khim.* **1980**, *50*, 358-362.
- [422] D. A. Brown, H. Bogge, G. N. Lipunova, A. Muller, W. Plass, K. G. Walsh, *Inorg.Chim.Acta* **1998**, *280*, 30-38.
- [423] J. Meuldijk, W. E. Renkema, A. M. van Herk, C. H. Stam, *Acta Cryst. C* **1983**, *39*, 1536-1538.
- [424] N. Azuma, Y. Degushi, F. Marumo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 825-829.
- [425] E. Dijkstra, A. T. Hutton, H. M. B. H. Irving, L. E. Nassimbeni, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 4037-4040.
- [426] N. A. Frolova, S. Z. Vatsadze, V. E. Zavodnik, R. D. Rakhimov, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 1810-1818.
- [427] J. Pinkas, T. Wang, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5244-5253.
- [428] M. Valet, D. M. Hoffman, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2135-2143.
- [429] H. Tsurugi, Y. Matsuo, K. Mashima, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *254*, 131-137.
- [430] S. Arkar, K. P. McGowan, J. A. Culver, A. R. Carlson, J. Koller, A. J. Peloquin, M. K. Veige, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5143-5156.
- [431] A. D. Schwarz, K. R. Herbert, C. Paniaqua, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, *29*, 4171-4188.
- [432] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2011**, *30*, 3217-3224.
- [433] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, „*Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*“, Walter de Gruyter & Co. KG. Berlin, 2003, 4. Auflage.
- [434] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5182-5197.
- [435] P. L. Franceschini, M. Morstein, H. Berke, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.* **2005**, *42*, 7273-7282.

- [436] A. Alaaeddine, A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3652-3658.
- [437] B. Cortright, J. N. Coalter III, M. Pink, J. N. Johnston, *Organometallics* **2004**, *23*, 5885-5888.
- [438] F. Cosledan, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 705-706.
- [439] M. R. Kopp, B. Neumuller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 739-745.
- [440] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith III, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070-3076.
- [441] C. E. Radzewich, M. P. Joles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384-9385.
- [442] S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, R. Welter, *Organometallics* **2004**, *23*, 3053-3061.
- [443] J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2006**, 2089-2097.
- [444] Y.-L. Huang, B.-H. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359-1365.
- [445] Z. Yang, H. Zhu, X. Ma, J. Chai, H. W. Roesky, C. He, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1823-1827.
- [446] M. R. Kopp, T. Krauter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226-4231.
- [447] E. Iravani, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, *629*, 2509-2515.
- [448] S. J. Rettig, M. Sandercock, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 59-63.
- [449] C. M. Dowling, G. Parkin, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3567-3571.
- [450] S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-Francois, M.-N. Rager, L. Juge, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4206-4214.
- [451] D. R. Aris, J. Barker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 909-910.
- [452] D. Vidovic, J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 2888-2892.
- [453] H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, *13*, 4398-4405.
- [454] O. Morton, *Nature* **2006**, *443*, 19-22.
- [455] A. Wagner, „*Photovoltaik Engineering*“, Springer, 3. Auflage Berlin Heidelberg, 2010.
- [456] W. H. Bloss, F. Pfisterer, „*Strom aus Sonnenstrahlung – Stand und Zukunftsperspektiven*“.- Jena, (Schriftenreihe der Ernst-Abbe-Stiftung Jena, Heft 8), 1.Auflage, 1994,

- [457] J. M. Ziman, „*Prinzipien der Festkörpertheorie*“, Verlag Harri deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 2. Auflage, 1999.
- [458] N. G. Dhere, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 2181-2190.
- [459] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, A. N. Tiwari, *Nature Materials* **2011**, *10*, 857-861.
- [460] <http://www.crystec.com/klcigsd.htm>
- [461] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [462] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 565-572.
- [463] C. Henry, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 4494-4500.
- [464] C. J. Hibber, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 434-452.
- [465] T. Todorov, D. M. Mitzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 17-28.
- [466] S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest, D. S. Ginley, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6571-6594.
- [467] M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy* **2004**, *77*, 749-756.
- [468] M. Powalla, M. Cemernjak, J. Eberhardt, F. Kessler, R. Kniese, H. D. Mohring, B. Dimmler, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 3158-3164.
- [469] M. A. Contreras, I. Repins, W. K. Metzger, M. Romero, D. Abou-Ras, *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 1042-1048.
- [470] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, D. Cahen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 114-119.
- [471] R. A. Mickelsen, W. S. Chen, *US000004392451A*, **1983**.
- [472] J. H. Ermer, R. B. Love, *US000004798660A*, **1989**.
- [473] Y. C. Lin, J. H. Ke, W. T. Yen, S. C. Liang, C. H. Wu, C. T. Chiang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 4278-4284.
- [474] L. Ribeaucourt, G. Savidand, D. Lincot, E. Chassaing, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6628-6637.
- [475] W. Wang, Z. Jin, H. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 2571-2577.
- [476] H. Hahn, W. Klingler, *Z. anorg. Chem.* **1949**, *259*, 135-142.

- [477] W. Klemm, H. U. v. Vogel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1934**, 219, 45-64.
- [478] A. R. Barron, *Adv. Mater. Optics Electron.* **1995**, 5, 245-258.
- [479] S. Das, C. Ghosh, O. G. Voevodina, Yu. M. Andreev, S. Yu. Sarkisov, *Appl. Phys. B* **2006**, 82, 43-46.
- [480] Z. Rao, X. Wang, Y. Lu, *Optics Comm.* **2011**, 284, 5472-5474.
- [481] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Daghat, C. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 673-685.
- [482] B. A. Ridley, B. Nivi, J. M. Jacobson, *Science* **1999**, 286, 746-749.
- [483] Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1895-1904.
- [484] C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls, J. Serry, *Thin Solid Films* **2001**, 387, 18-22.
- [485] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio, *Thin Solid Films* **2003**, 431-432, 53-57.
- [486] D. B. Mitzi, M. Yuan, E. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac, A. G. Schrott, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2158-2162.
- [487] R. Nomura, S. Fujii, K. Kanaya, H. Matsuda, *Polyhedron* **1990**, 9, 361-366.
- [488] R. Nomura, K. Kanaya, H. Matsuda, *Chem. Lett.* **1988**, 17, 1849-1850.
- [489] W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1597-1599.
- [490] J. A. Hollingsworth, A. F. Hepp, W. E. Buhro, *Chem. Vap. Deposition* **1999**, 5, 105-108.
- [491] K. K. Banger, J. A. Hollingsworth, J. D. Harris, J. Cowen, W. E. Buhro, A. F. Hepp, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16, 617-627.
- [492] K. K. Banger, M. H.-C. Jin, J. D. Harris, P. E. Fanwick, A. F. Hepp, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7713-7715.
- [493] A. N. MacInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 11-14.
- [494] A. N. MacInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1344-1351.
- [495] T. L. Ng, N. Maung, G. Fan, I. B. Poole, J. O. Williams, A. C. Wright, D. F. Fister, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 185-189.
- [496] S. Schulz, E. G. Gillan, J. L. Ross, L. M. Rogers, R. D. Rogers, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, 15, 4880-4883.
- [497] E. G. Gillan, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3037-3048.
- [498] M. Afzaal, D. Crouch, P. O'Brien, J.-H. Park, *MRS Proc.* **2002**, 692, 215-220.

- [499] J.-H. Park, M. Afzaal, M. Helliwell, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4205-4210.
- [500] C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2182-2184.
- [501] I. H. Choi, D. H. Lee, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 4778-4782.
- [502] C. A. Kraus, F. E. Toonder, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1993**, *19*, 292-296.
- [503] V. Chikan, D. F. Kelley, *Nano Letters* **2002**, *2*, 141-145.
- [504] D. D. Vaughn II, R. J. Patel, M. A. Hickner, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15170-151172.
- [505] D. D. Vaughn II, S.-I. In, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8852-8860.
- [506] A. Sashchiuk, L. Langof, R. Chaim, E. Lifshitz, *J. Cryst. Growth* **2002**, *240*, 431-438.
- [507] D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Cryst. Growth Design* **2008**, *8*, 3246-3252.
- [508] G. Zlateva, Z. Zhelev, R. Bakalova, I. Kanno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6212-6214.
- [509] J. C. Bruce, N. Revaprasadu, K. R. Koch, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1647-1653.
- [510] J. Akhtar, R. F. Mehmood, M. A. Malik, N. Iqbal, P. O'Brien, J. Raftery, *Chem. Commun* **2011**, *47*, 1899-1901.
- [511] J. Akhtar, M. A. Malik, S. K. Stubbs, P. O'Brien, M. Helliwell, D. J. Binks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2984-2990.
- [512] W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 159-199.
- [513] C. Gurnani, W. Levason, R. Ratnani, G. Reid, M. Webster, *Dalton Trans.* **2008**, 6274-6282.
- [514] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele, *Polyhedron* **2010**, *29*, 500-506.
- [515] E. A. Piocos, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5246-5250.
- [516] G. K. Semin, E. V. Bryukhova, L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, *Metalloorg. Khim* **1991**, *4*, 1397-1404.
- [517] I. V. Olifirenko, I. P. Romm, E. N. Guryanova, V. V. Troitsky, L. M. Kataeva, V. A. Chernoplekova, E. G. Kataev, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 27-34.
- [518] K. George, M. Jura, W. Levason, M. E. Light, L. P. Ollivere, G. Reid, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2231-2240.
- [519] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chemistry* **1993**, *4*, 409-414.

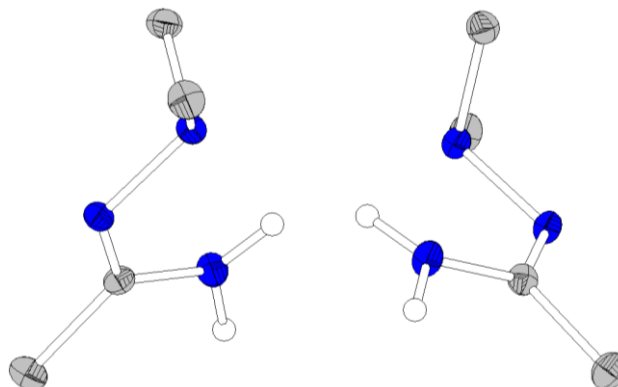
- [520] Y. Zhou, M. K. Denk, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 1295-1299.
- [521] R. A. Zingaro, R. E. McGlorthin, *J. Chem. Eng. Data* **1963**, *8*, 226-229.
- [522] a) M. J. Henderson, C. H. L. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1203-1204.
- [523] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1036-1039.
- [524] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003-2013.
- [525] K. Yurkerwich, F. Coleman, G. Parkin, *Dalton Trans.* **2010**, 6939-6942.
- [526] D. J. Cole-Hamilton, N. D. Gerrard, A. C. Jones, A. K. Holliday, J. B. Mullin, *GB2125795A*, **1983**.
- [527] K. Hidekimi, Y. Tadaaki, S. Kenichi, *JP 62185090A*, **1986**.
- [528] J. B. Mullin, D. J. Cole-Hamilton, N. D. Gerrard, A. K. Holliday, A. C. Jones, *GB2123423A*, **1986**.
- [529] K. B. Starowieyski, A. Chwojnowski, K. Jankowski, J. Lewinski, J. Zachara, *App. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 616-622.
- [530] V. V. Shatunov, A. A. Korlyukov, A. V. Lebedev, V. D. Sheludyakov, B. I. Kozyrkin, V. Y. Orlov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2238-2251.
- [531] D. J. Cole-Hamilton, D. F. Foster, S. Rushworth, *UK Patent Application GB 2201418A*, **1987**.
- [532] A. M. Brodie, G. A. Rodley, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2927-2929.
- [533] P. A. W. Dean, G. K. Carson, *Can. J. Chemistry* **1983**, *61*, 1800-1805.
- [534] J. B. Cook, B. K. Nicholson, D. W. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 860-869.
- [535] N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2111-2117.
- [536] F. Montilla, A. Galindo, V. Rosa, T. Avilés, *Dalton Trans.* **2004**, 2588-2592.
- [537] N. Kuhn, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 181-193.
- [538] S. O. Grim, E. D. Walton, L. C. Satek, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1476-1479.
- [539] I. J. Colquihoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 658-660.
- [540] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Cryst B* **1979**, *35*, 1261-1263.
- [541] A. Cogne, A. Grand, J. Laugier, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2238-2242.

- [542] C. G. Hrib, F. Ruthe, E. Seppala, M. Batchner, C. Druckenbrodt, C. Wismach, P. G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F. A. Devillanova, M. Buhl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 88-100.
- [543] H.-U. Steinberger, B. Ziemer, M. Meisel, *Acta Cryst. C* **2001**, 57, 323-324.
- [544] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, Butterworth-Heinemann, 4th Edition 1997.
- [545] F. Ensslin, H. Dreyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1942**, 249, 119-132.
- [546] C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4503-4518.
- [547] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2263-2267.
- [548] W. Prandtl, L. Hess, *Z. Anorg. Chem.* **1913**, 82, 103-129.
- [549] F. E. Jernigan, N. A. Sieracki, M. T. Taylor, A. S. Jenkins, S. E. Engel, B. W. Rowe, F. A. Jove, G. A. P. Yap, E. T. Papish, G. M. Ferrence, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 360-362.
- [550] Versuche wurden durchgeführt im Rahmen einer Bachelorarbeit: T. Leder, *Bachelorarbeit* Philipps-Universität Marburg **2010**.
- [551] Versuche wurden durchgeführt im Rahmen einer Bachelorarbeit: K. Flösdorf, *Bachelorarbeit* Philipps-Universität Marburg **2010**.
- [552] STOE X-Area und X-RED, **2001**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [553] A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343-350.
- [554] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.
- [555] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Carnalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381-388.
- [556] P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, DIRDIF2008, **2008**, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.
- [557] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786-790.
- [558] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
- [559] K. Brandenburg, DIAMOND 3.2, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.

Teil VI: Kristallographischer Anhang

Die Kristallstrukturbestimmungen erfolgten durch die zentrale Röntgenabteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg (G. GEISELER, M. MARSCH, R. RIEDEL UND DR. K. HARMS) Für die Messungen wurden Flächendetektorsysteme der Fa. STOE (IPDS II und IPDS 2T) mit Standardgraphitmonochromatoren (Mo-K α -Strahlung, λ = 71.073 pm) verwendet. Die Bestimmungen der Zellen sowie die Integrationen und Datenreduktionen erfolgten mit den Programmen STOE X-AREA und X-RED.^[552] Strukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit den Programmen SIR92,^[553] SIR97,^[554] SIR2004,^[555] DIRDIF08,^[556] SUPERFLIP^[557] und SHELX-97.^[558] Wenn nicht explizit angegeben, wurden die Strukturlösungen und -verfeinerungen von Dr. B. OELKERS aus dem eigenen Arbeitskreis angefertigt.

Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.2g,^[559] die dort dargestellten Schwingungsellipsoiden sind, wenn nicht anders angegeben, mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

N-Dimethylaminoacetamidin(H₂mdma, 1, Strukturlösung W. SCHORN)**Kristalldaten**C₄ H₁₁ N₃ $a = 9.2294(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1267.52(12) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.060 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$

Farblose Nadel

 $M = 101.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $b = 8.7319(4) \text{ \AA}$ $\beta = 98.038(4)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.070 \text{ mm}^{-1}$ $0.34 \times 0.11 \times 0.09 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/c$ $c = 15.8840(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 448$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -11 \rightarrow 11$

10316 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0353$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -10 \rightarrow 11$

2671 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$ $T_{\text{min}} = 0.9764$ $\theta = 2.23 \rightarrow 26.76^\circ$ $l = -20 \rightarrow 20$ 2003 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9937$ **Verfeinerung**

2671 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0359$ $R_1 (I) = 0.0537$ $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.956$

0 Restraints

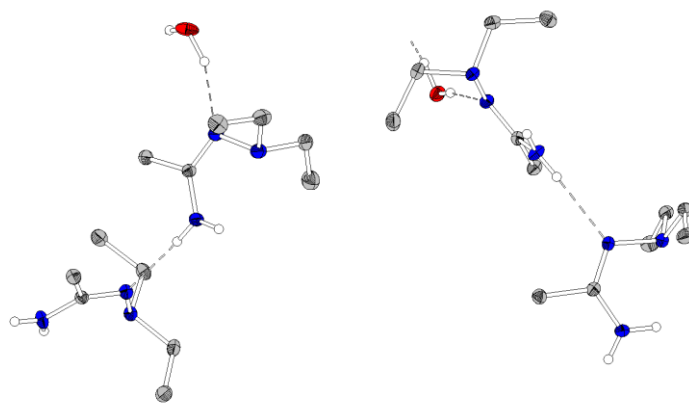
(C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0833$ $wR_2 (I) = 0.0874$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.187 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

149 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.175 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6586(1)	2849(1)	9197(1)	20(1)	C(8)	10229(2)	6205(2)	8589(1)	28(1)
C(2)	6590(1)	1292(2)	9592(1)	27(1)	N(1)	5448(1)	4934(1)	8520(1)	19(1)
C(3)	5738(1)	4802(2)	7640(1)	24(1)	N(2)	5331(1)	3405(1)	8867(1)	20(1)
C(4)	4024(1)	5658(2)	8536(1)	26(1)	N(3)	7903(1)	3523(1)	9209(1)	23(1)
C(5)	8297(1)	7624(1)	10149(1)	19(1)	N(4)	8898(1)	6791(1)	8874(1)	19(1)
C(6)	8655(1)	8386(2)	10999(1)	28(1)	N(5)	9348(1)	7540(1)	9687(1)	20(1)
C(7)	8219(1)	7940(2)	8277(1)	25(1)	N(6)	6911(1)	7131(1)	9933(1)	23(1)

N-Diethylaminoacetamidin (5)**Kristalldaten** $C_{24}H_{62}N_{12}O$ $a = 16.8407(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 6738.6(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.054 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 534.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 21.5337(9) \text{ \AA}$ $\beta = 106.375(4)^\circ$ $Z = 8$ $\mu = 0.069 \text{ mm}^{-1}$ $0.47 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$ monoklin, $I2/a$ $c = 19.3676(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 2384$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $\theta = -21 \rightarrow 21$

20138 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0513$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -27 \rightarrow 27$

7083 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 98.8 \%$ $T_{\text{min}} = 0.9714$ $\theta = 4.63 \rightarrow 26.74^\circ$ $l = -24 \rightarrow 23$ 3775 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9883$ **Verfeinerung**

7083 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints

384 Parameter

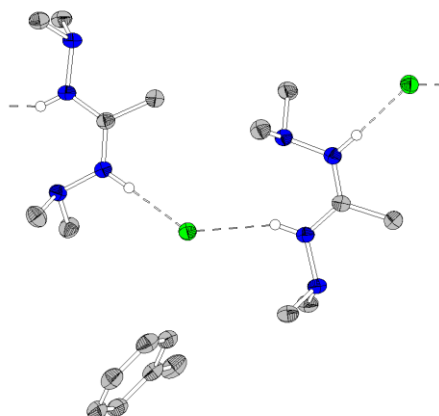
(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

(N,O)H-Atome in d. Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0464$ $R_1 (I) = 0.0937$ $Goof(F^2) = 0.765$ $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1002$ $wR_2 (I) = 0.1093$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.628 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.240 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Kommentar:** Die Struktur enthält vier unabhängige Moleküle des Ligandfragmentes.**Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(11)	8071(1)	1428(1)	1948(1)	23(1)	C(42)	1549(1)	2455(1)	214(1)	27(1)
C(12)	8433(1)	796(1)	1896(1)	28(1)	C(43)	2902(1)	3779(1)	2061(1)	39(1)
C(13)	6616(1)	2367(1)	933(1)	28(1)	C(44)	2044(1)	3977(1)	2026(1)	42(1)
C(14)	6009(1)	1947(1)	1148(1)	38(1)	C(45)	3829(1)	2966(1)	1945(1)	34(1)
C(15)	7977(1)	2796(1)	1206(1)	28(1)	C(46)	3960(1)	2279(1)	1884(1)	46(1)
C(16)	8788(1)	2911(1)	1772(1)	34(1)	N(11)	7776(1)	1728(1)	1349(1)	23(1)
C(21)	8400(1)	390(1)	4185(1)	23(1)	N(12)	7449(1)	2342(1)	1441(1)	24(1)
C(22)	7474(1)	429(1)	3888(1)	27(1)	N(13)	8098(1)	1623(1)	2612(1)	29(1)
C(23)	10012(1)	1309(1)	4614(1)	30(1)	N(21)	8837(1)	768(1)	3922(1)	26(1)
C(24)	9691(1)	1437(1)	5250(1)	37(1)	N(22)	9731(1)	706(1)	4267(1)	26(1)
C(25)	10120(1)	611(1)	3682(1)	29(1)	N(23)	8688(1)	-26(1)	4714(1)	28(1)
C(26)	9965(1)	-29(1)	3356(1)	36(1)	N(31)	797(1)	1045(1)	864(1)	24(1)
C(31)	6(1)	1142(1)	687(1)	22(1)	N(32)	1022(1)	450(1)	604(1)	24(1)
C(32)	-282(1)	1738(1)	935(1)	27(1)	N(33)	-589(1)	763(1)	300(1)	29(1)
C(33)	1538(1)	601(1)	123(1)	29(1)	N(41)	2476(1)	3067(1)	1121(1)	28(1)
C(34)	1036(1)	848(1)	-600(1)	34(1)	N(42)	2924(1)	3129(1)	1884(1)	32(1)
C(35)	1545(1)	127(1)	1237(1)	29(1)	N(43)	1898(1)	2160(1)	1464(1)	26(1)
C(36)	1074(1)	-76(1)	1758(1)	35(1)	O(2)	7500	1069(1)	0	31(1)
C(41)	2006(1)	2580(1)	985(1)	23(1)	O(1)	2500	3972(1)	0	38(1)

N,N'-Bisdimethylaminoacetamidiniumchlorid-Semi-Toluol
(Hbdma·HCl·½Toluol, **6**·½**Toluol**)



Kristalldaten

$C_{19}H_{42}Cl_2N_8$
 $a = 12.3937(15) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2627.9(5) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.146 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 453.51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 22.8199(19) \text{ \AA}$
 $\beta = 108.965(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.268 \text{ mm}^{-1}$
 $0.22 \times 0.21 \times 0.09 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 9.8251(13) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 984$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -15 \rightarrow 15$
 19655 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0572$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -28 \rightarrow 28$
 5536 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.3 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.8375$

$\theta = 4.71 \rightarrow 26.78^\circ$
 $l = -12 \rightarrow 12$
 3844 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.1925$

Verfeinerung

5536 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 289 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1245$
 $wR_2 (I) = 0.1369$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.208 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0505$
 $R_1 (I) = 0.0769$
 $Goof(F^2) = 0.976$

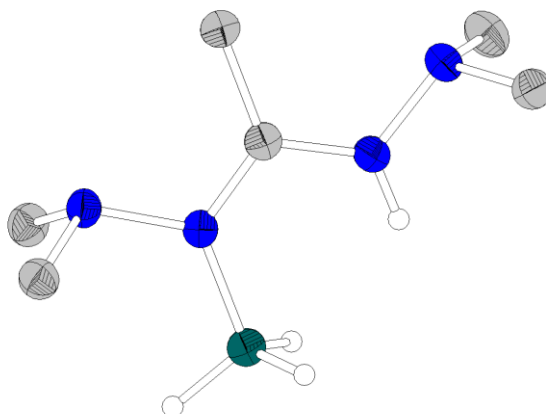
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.403 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten des Kations, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Chloridionen zu Ketten verknüpft werden.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	1870(2)	1924(1)	6704(2)	37(1)	C(23)	1657(2)	19(1)	1339(3)	57(1)
C(2)	2978(2)	1690(1)	7660(2)	42(1)	C(24)	2550(2)	401(1)	1517(2)	54(1)
C(3)	1209(2)	737(1)	4603(2)	46(1)	C(25)	3159(2)	397(1)	565(2)	48(1)
C(4)	422(2)	673(1)	6560(2)	46(1)	C(26)	3535(3)	11(1)	-1636(3)	68(1)
C(5)	1026(2)	3196(1)	4891(2)	51(1)	N(1)	1059(2)	1572(1)	5935(2)	38(1)
C(6)	45(2)	2980(1)	6597(2)	52(1)	N(2)	1263(2)	960(1)	6021(2)	41(1)
C(11)	6869(2)	1974(1)	6653(2)	38(1)	N(3)	1731(2)	2495(1)	6665(2)	39(1)
C(12)	8003(2)	1737(1)	7531(2)	45(1)	N(4)	707(1)	2743(1)	5738(2)	38(1)
C(13)	6141(2)	772(1)	4622(2)	47(1)	N(11)	6033(2)	1622(1)	5939(2)	39(1)
C(14)	5404(2)	729(1)	6616(2)	46(1)	N(12)	6227(2)	1008(1)	6040(2)	41(1)
C(15)	5938(2)	3316(1)	5094(2)	50(1)	N(13)	6739(2)	2545(1)	6623(2)	40(1)
C(16)	5015(2)	2938(1)	6737(2)	49(1)	N(14)	5681(1)	2793(1)	5796(2)	39(1)
C(20)	2896(2)	7(1)	-591(2)	48(1)	Cl(1)	3399(1)	1741(1)	4058(1)	43(1)
C(21)	1992(2)	-383(1)	-746(2)	52(1)	Cl(2)	8444(1)	1639(1)	3848(1)	44(1)
C(22)	1380(2)	-369(1)	204(3)	57(1)					

Trihydrido-(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidino- κ N)-bor(III)
 ([BH₃(Hbdma)], 7)



Kristalldaten

C₆ H₁₉ B N₄
 $a = 11.2122(5)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2010.54(16)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.044$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 158.06$ g·mol⁻¹
 $b = 12.2848(5)$ Å
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.066$ mm⁻¹
 $0.3 \times 0.21 \times 0.03$ mm³

orthorhombisch, *Pbca*
 $c = 14.5967(7)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 704$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -14 \rightarrow 14$
 14999 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0798$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -14 \rightarrow 15$
 2127 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.8563$

$\theta = 2.79 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -18 \rightarrow 18$
 1366 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.2385$

Verfeinerung

2127 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 118 Parameter
 (C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (B)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0380$
 $R_1 (I) = 0.0610$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.837$
 $E = 0.0108(14)$

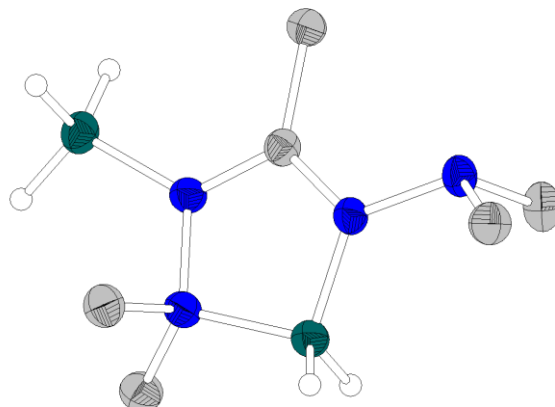
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0894$
 $wR_2 (I) = 0.0943$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.130$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.140$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9246(1)	1760(1)	6582(1)	35(1)	B(1)	8736(2)	-173(1)	6068(1)	42(1)
C(2)	9171(1)	2724(1)	7197(1)	40(1)	N(1)	8683(1)	837(1)	6738(1)	37(1)
C(3)	6702(1)	779(1)	7289(1)	46(1)	N(2)	7957(1)	835(1)	7554(1)	37(1)
C(4)	8301(1)	-66(1)	8153(1)	43(1)	N(3)	9913(1)	1829(1)	5823(1)	38(1)
C(5)	9984(1)	3329(1)	4828(1)	51(1)	N(4)	10537(1)	2799(1)	5616(1)	38(1)
C(6)	11795(1)	2541(1)	5453(1)	45(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- μ_2 -1 κ^2 N,*N''*:2 κ^1 N'')-(pentahydrido-1 κ^2 H,2 κ^3 H)-dibor(III) ([BH₃{B(bdma)H₂- κ N}], **8**)



Kristalldaten

C₆ H₂₀ B₂ N₄
 $a = 9.6867(5)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1082.19(11)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.043$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 169.88$ g·mol⁻¹
 $b = 7.3833(5)$ Å
 $\beta = 96.198(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.064$ mm⁻¹
 $0.24 \times 0.16 \times 0.12$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 15.2203(8)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 376$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -12 \rightarrow 12$
 12151 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0688$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -9 \rightarrow 8$
 2295 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.8757$

$\theta = 2.38 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -19 \rightarrow 19$
 1282 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.1244$

Verfeinerung

2295 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 134 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (B)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0471$
 $R_1 (I) = 0.0804$
 $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.798$

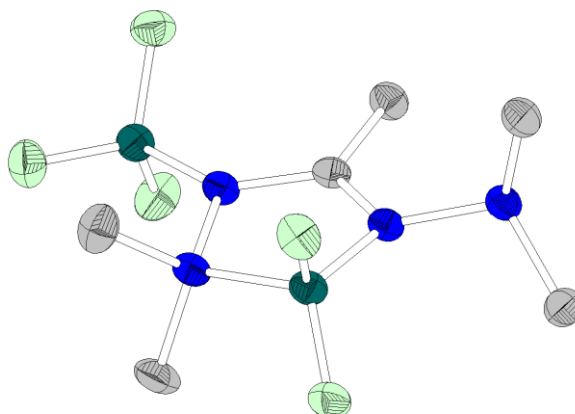
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1035$
 $wR_2 (I) = 0.1104$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.135$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.230$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	6374(2)	718(2)	8878(1)	33(1)	B(1)	6565(2)	3881(3)	8627(1)	38(1)
C(2)	6749(2)	-1149(2)	9162(1)	39(1)	B(2)	3756(2)	-112(3)	8500(2)	40(1)
C(3)	9579(2)	2653(3)	8531(1)	43(1)	N(1)	7287(1)	2038(2)	8804(1)	34(1)
C(4)	9013(2)	2314(3)	10026(1)	48(1)	N(2)	8712(1)	1705(2)	9110(1)	37(1)
C(5)	4791(2)	2904(3)	7322(1)	44(1)	N(3)	5052(1)	1201(2)	8669(1)	34(1)
C(6)	3924(2)	4166(3)	8641(1)	45(1)	N(4)	5041(1)	3057(2)	8302(1)	35(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- μ_2 -1 κ^2 N,*N''*:2 κ^1 N'')-(pentafluorido-1 κ^2 F,2 κ^3 F)-dibor(III)
 ([BF₃{B(bdma)F₂}- κ N], **10**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ B₂ F₅ N₄
 $a = 10.0317(5)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1165.38(10)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.481$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 259.84$ g·mol⁻¹
 $b = 7.6148(4)$ Å
 $\beta = 99.324(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.147$ mm⁻¹
 $0.51 \times 0.3 \times 0.21$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 15.4601(7)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 536$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -12 \rightarrow 12$
 8435 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.02157$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -9 \rightarrow 9$
 2471 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.9564$

$\theta = 2.26 \rightarrow 26.76^\circ$
 $l = -19 \rightarrow 19$
 1910 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9787$

Verfeinerung

2471 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0641$
 $R_1 (I) = 0.0755$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.002$

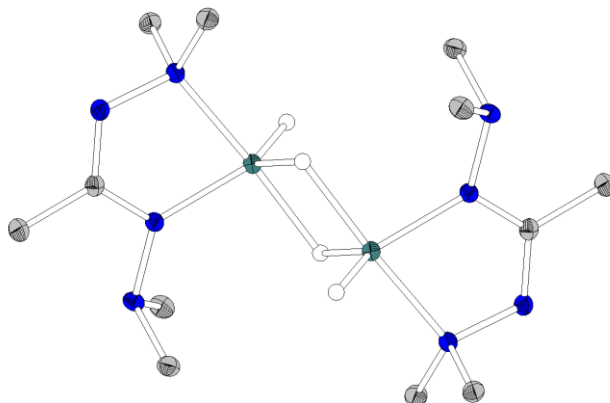
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1601$
 $wR_2 (I) = 0.1674$

159 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.423$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	11453(2)	4392(2)	3867(1)	29(1)	F(4)	9002(1)	6282(2)	4282(1)	43(1)
C(2)	11883(2)	6222(2)	4105(1)	35(1)	F(5)	7729(1)	4331(2)	3402(1)	46(1)
C(3)	9103(2)	1105(3)	3818(2)	47(1)	N(1)	10155(2)	3961(2)	3643(1)	31(1)
C(4)	9608(2)	2094(3)	2394(1)	46(1)	N(2)	10065(2)	2122(2)	3367(1)	33(1)
C(5)	14550(2)	2535(3)	3612(1)	38(1)	N(3)	12313(2)	3096(2)	3854(1)	30(1)
C(6)	14054(2)	2857(3)	5089(1)	42(1)	N(4)	13710(2)	3423(2)	4171(1)	33(1)
F(1)	11983(1)	486(2)	2924(1)	46(1)	B(1)	11625(2)	1338(3)	3629(1)	33(1)
F(2)	11704(1)	236(2)	4340(1)	43(1)	B(2)	8903(2)	5293(3)	3528(1)	34(1)
F(3)	8978(1)	6371(2)	2820(1)	49(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dihydrido-di-(μ_2 -hydrido)-dialuminium(III)
 ([Al(bdma)H(μ -H)]₂, **11**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₄Al₂N₈
 $a = 6.1720(3)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 999.35(8)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.145$ Mg·m⁻³
 farbloser Block

$M = 344.43$ g·mol⁻¹
 $b = 10.3912(6)$ Å
 $\beta = 91.403(3)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 0.155$ mm⁻¹
 $0.22 \times 0.2 \times 0.18$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 15.5868(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 376$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -7 \rightarrow 7$
 13533 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0353$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -13 \rightarrow 13$
 2117 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.8923$

$\theta = 2.36 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -19 \rightarrow 18$
 1808 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0735$

Verfeinerung

2117 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 113 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (Al)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0252$
 $R_1 (I) = 0.0306$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.072$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0697$
 $wR_2 (I) = 0.0706$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.229$ e·Å⁻³

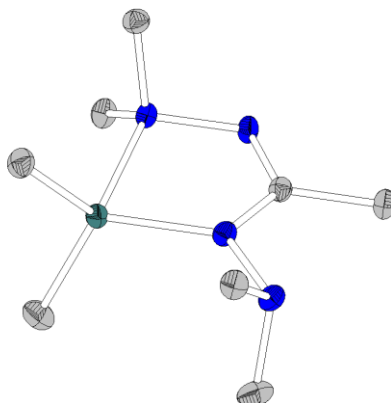
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.189$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Al(1)	9296(1)	1081(1)	5399(1)	17(1)	C(2)	10912(2)	1215(1)	7998(1)	24(1)
N(1)	11518(2)	2500(1)	6756(1)	20(1)	C(3)	12757(2)	3115(1)	5388(1)	24(1)
N(2)	10811(1)	2710(1)	5854(1)	18(1)	C(4)	9228(2)	3785(1)	5868(1)	23(1)
N(3)	9113(1)	774(1)	6580(1)	17(1)	C(5)	8857(2)	-1447(1)	6984(1)	23(1)
N(4)	7893(1)	-164(1)	7052(1)	19(1)	C(6)	5646(2)	-144(1)	6730(1)	24(1)
C(1)	10481(2)	1512(1)	7068(1)	18(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dimethyl-aluminium(III)
 ([Al(bdma)Me₂], **14**)



Kristalldaten

C₈ H₂₁ Al N₄
 $a = 9.4245(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2424.23(22) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.097 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloses Prisma

$M = 200.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.0777(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 90.049(5)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.136 \text{ mm}^{-1}$
 $0.33 \times 0.24 \times 0.09 \text{ mm}^3$

monoklin, $I2/a$
 $c = 21.2977(13) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 880$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -11 \rightarrow 11$
 12758 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0323$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -15 \rightarrow 15$
 2571 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.9177$

$\theta = 1.91 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -25 \rightarrow 26$
 2135 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0136$

Verfeinerung

2571 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0301$
 $R_1 (I) = 0.0379$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.036$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0833$
 $wR_2 (I) = 0.0852$

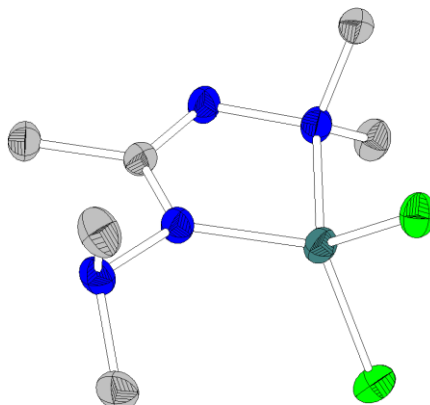
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.267 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.316 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Al(1)	4773(1)	2331(1)	1124(1)	20(1)	C(3)	4056(1)	369(1)	1837(1)	24(1)
N(1)	2142(1)	1195(1)	1290(1)	22(1)	C(4)	3817(1)	124(1)	722(1)	25(1)
N(2)	3673(1)	930(1)	1241(1)	19(1)	C(5)	2733(2)	4711(1)	898(1)	35(1)
N(3)	3059(1)	2980(1)	1391(1)	21(1)	C(6)	3681(1)	4596(1)	1938(1)	27(1)
N(4)	2677(1)	4119(1)	1494(1)	23(1)	C(7)	6371(1)	2411(1)	1711(1)	30(1)
C(1)	1968(1)	2258(1)	1385(1)	20(1)	C(8)	5211(2)	2543(1)	234(1)	34(1)
C(2)	471(1)	2630(1)	1493(1)	25(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dichlorido-aluminium(III)
 ([Al(bdma)Cl₂], **16**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Al Cl₂ N₄
 $a = 12.0124(6)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1212.82(9)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.320$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 241.10$ g·mol⁻¹
 $b = 8.7552(3)$ Å
 $\beta = 111.560(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.574$ mm⁻¹
 $0.24 \times 0.18 \times 0.09$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 12.3994(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 504$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -15 \rightarrow 15$
 9074 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0774$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -10 \rightarrow 11$
 2566 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.7812$

$\theta = 2.02 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -15 \rightarrow 15$
 1974 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.2712$

Verfeinerung

2566 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0484$
 $R_1 (I) = 0.0599$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.980$

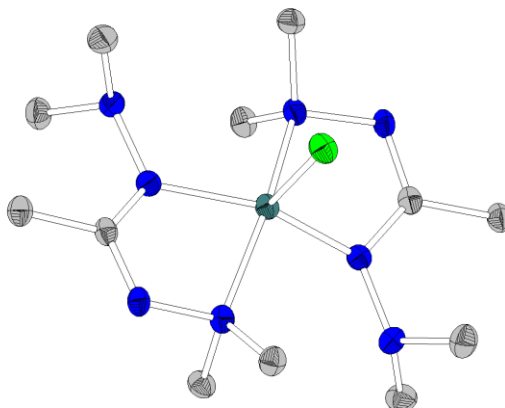
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1279$
 $wR_2 (I) = 0.1320$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.333$ e·Å⁻³

123 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.371$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7160(2)	6957(3)	4636(2)	35(1)	N(2)	7157(2)	5098(2)	3317(2)	34(1)
C(2)	7028(3)	8559(3)	4973(2)	42(1)	N(3)	7514(2)	5822(2)	5435(2)	35(1)
C(3)	6127(2)	4623(3)	2261(2)	41(1)	N(4)	7757(2)	6286(3)	6610(2)	39(1)
C(4)	8256(2)	5096(3)	3035(2)	40(1)	Al(1)	7378(1)	3950(1)	4738(1)	34(1)
C(5)	7108(3)	5280(4)	7119(2)	49(1)	Cl(1)	8912(1)	2524(1)	5233(1)	44(1)
C(6)	9039(3)	6213(4)	7270(2)	55(1)	Cl(2)	5846(1)	2615(1)	4537(1)	46(1)
N(1)	6929(2)	6717(2)	3526(2)	37(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-chlorido-aluminium(III)
 ([Al(bdma)₂Cl], **18**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀AlClN₈
 $a = 16.1530(17)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1806.1(3)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.283$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 348.87$ g·mol⁻¹
 $b = 6.7059(5)$ Å
 $\beta = 97.283(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.270$ mm⁻¹
 $0.46 \times 0.1 \times 0.05$ mm³

monoklin, $C2/c$
 $c = 16.810(2)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 752$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -19 \rightarrow 19$
 6908 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0675$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -7 \rightarrow 8$
 1904 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.3\%$
 $T_{\text{min}} = 0.9161$

$\theta = 2.44 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 21$
 1127 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.062$

Verfeinerung

1904 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0390$
 $R_1 (I) = 0.0740$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.799$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0735$
 $wR_2 (I) = 0.0794$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.353$ e·Å⁻³

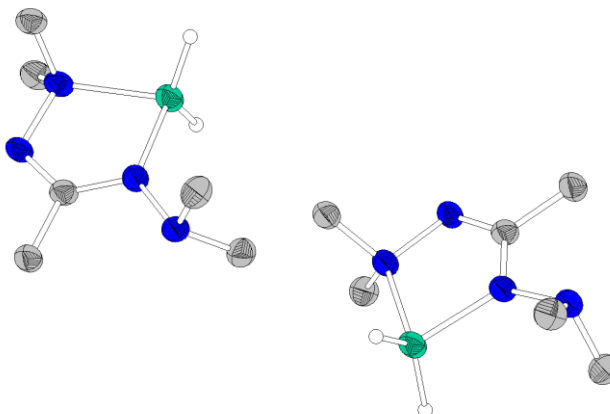
106 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.334$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6693(1)	1908(3)	2492(1)	27(1)	N(1)	6511(1)	2101(3)	1722(1)	29(1)
C(2)	7612(1)	1999(3)	2774(1)	33(1)	N(2)	5597(1)	1934(3)	1488(1)	28(1)
C(3)	5478(2)	-166(3)	1194(1)	32(1)	N(3)	6082(1)	1662(3)	2982(1)	28(1)
C(4)	5424(2)	3297(3)	791(1)	33(1)	N(4)	6308(1)	1556(3)	3836(1)	30(1)
C(5)	6715(2)	-305(4)	4120(1)	38(1)	Al(1)	5000	2432(1)	2500	26(1)
C(6)	6688(2)	3358(4)	4208(2)	40(1)	Cl(1)	5000	5700(1)	2500	34(1)

(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dihydrido-gallium(III)
 ([Ga(bdma)H₂], **19**)



Kristalldaten

C₆ H₁₇ Ga N₄
 $a = 8.6717(6)$ Å
 $\alpha = 98.818(7)^\circ$
 $V = 1064.39(15)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.341$ Mg·m⁻³
 farbloser Block

$M = 214.96$ g·mol⁻¹
 $b = 10.2059(9)$ Å
 $\beta = 90.778(6)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.540$ mm⁻¹
 $0.71 \times 0.24 \times 0.15$ mm³

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 12.2910(10)$ Å
 $\gamma = 97.777(6)^\circ$
 $F(000) = 448$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -10 \rightarrow 10$
 10020 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0735$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 4268 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 96.1\%$
 $T_{\text{min}} = 0.3314$

$\theta = 1.68 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -15 \rightarrow 15$
 2960 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.6596$

Verfeinerung

4268 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

6 Restraints
 225 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (Ga)H-Atome lokalisiert u. mit freiem, einheitlichem $d(\text{Ga-H})$ verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0474$
 $R_1 (I) = 0.0672$
 $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.917$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1204$
 $wR_2 (I) = 0.1273$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.804$ e·Å⁻³

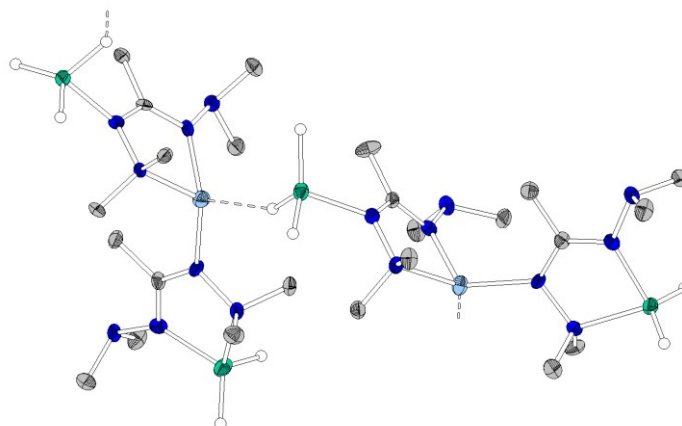
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.855$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	10679(5)	7746(4)	1106(3)	44(1)	C(16)	5695(5)	3533(4)	1944(3)	51(1)
C(2)	12342(5)	7889(5)	768(4)	55(1)	N(1)	10466(4)	7988(4)	2165(3)	47(1)
C(3)	8547(5)	6678(4)	3038(3)	48(1)	N(2)	8782(4)	7806(3)	2410(3)	44(1)
C(4)	8497(5)	9046(4)	3122(3)	51(1)	N(3)	9511(4)	7405(3)	341(3)	44(1)
C(5)	9075(6)	6012(5)	-1372(4)	56(1)	N(4)	9944(4)	7248(4)	-783(3)	47(1)
C(6)	9595(6)	8392(4)	-1272(3)	54(1)	N(11)	4579(4)	2388(4)	5310(3)	47(1)
C(11)	4307(5)	2359(4)	4255(3)	45(1)	N(12)	6276(4)	2553(3)	5575(3)	44(1)
C(12)	2618(5)	2117(5)	3884(3)	52(1)	N(13)	5436(4)	2498(4)	3532(3)	45(1)
C(13)	6594(5)	1248(4)	5836(4)	49(1)	N(14)	4934(4)	2387(4)	2396(3)	46(1)
C(14)	6568(5)	3586(5)	6569(3)	53(1)	Ga(1)	7477(1)	7422(1)	964(1)	48(1)
C(15)	5377(6)	1157(4)	1790(3)	55(1)	Ga(2)	7477(1)	3048(1)	4245(1)	47(1)

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- μ_2 -1 κ^2 N,*N''*:2 κ N κ' ; μ_2 -1 κ N κ' :3 κ^2 N,*N''*)-(pentahydrido-2 κ^3 H,3 κ^2 H)-lithium(I)digallium(III) ([Li{GaH₃(bdma)} {Ga(bdma)H₂- κ N}{I}])



Kristalldaten

C₁₂H₃₅Ga₂LiN₈

a = 12.1984(6) Å

α = 90°

V = 4440.2(4) Å³

*D*_{calc} = 1.310 Mg·m⁻³

farblos, irregulärer Block

M = 437.86 g·mol⁻¹

b = 26.3946(10) Å

β = 94.684(4)°

Z = 8

μ = 2.436 mm⁻¹

0.28 × 0.13 × 0.07 mm³

monoklin, *P*2₁/*n*

c = 13.8368(7) Å

γ = 90°

F(000) = 1824

Datensammlung

T = 100(2) K

b = -15 → 12

19900 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.1126

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -33 → 30

9330 unabhängige Reflexe

C(25.00°) = 98.9 %

*T*_{min} = 0.6148

θ = 4.56 → 26.76°

l = -17 → 17

3970 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*T*_{max} = 0.657

Verfeinerung

9330 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0612

*R*₁ (*I*) = 0.1612

Goof(*F*²) = 0.820

0 Restraints

(C)H-Atome f. ideal. Geom. ber. u. verf.; (Ga)H-Atome lok., nicht verf.

*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1020

*wR*₂ (*I*) = 0.1273

$\Delta\rho_{\max}$ = 1.505 e⁻Å⁻³

435 Parameter

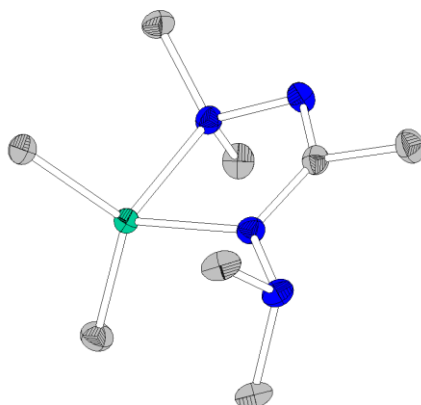
$\Delta\rho_{\min}$ = -0.964 e⁻Å⁻³

Kommentar: Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten; zwischen den GaH₃-Fragmenten und den Lithiumionen bestehen (inverse) H-Brücken.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(11)	8803(6)	1976(3)	6807(5)	26(2)	C(46)	7363(8)	-1550(3)	8323(6)	45(2)
C(12)	7729(7)	1959(3)	6170(5)	42(2)	N(11)	8687(5)	2061(2)	7764(4)	28(1)
C(13)	9871(6)	1588(3)	8908(5)	32(2)	N(12)	9740(5)	2070(2)	8353(4)	26(1)
C(14)	9750(7)	2508(3)	9018(5)	36(2)	N(13)	9778(5)	1903(2)	6502(4)	26(1)
C(15)	9757(8)	1275(3)	5278(6)	43(2)	N(14)	9758(5)	1820(2)	5453(4)	33(2)
C(16)	10766(6)	2045(3)	5128(5)	37(2)	N(21)	12028(5)	2658(2)	7251(4)	27(1)
C(21)	11729(6)	3131(2)	7055(5)	27(2)	N(22)	13245(5)	2620(2)	7437(4)	26(1)
C(22)	10516(7)	3217(3)	6854(6)	38(2)	N(23)	12437(5)	3507(2)	6999(4)	30(1)
C(23)	13613(7)	2201(3)	6821(5)	35(2)	N(24)	11981(5)	4009(2)	6809(4)	32(1)
C(24)	13492(7)	2508(3)	8467(5)	36(2)	N(31)	3725(5)	768(2)	7799(4)	27(1)
C(25)	12445(7)	4202(3)	5946(5)	39(2)	N(32)	4738(5)	811(2)	8442(4)	23(1)
C(26)	12297(7)	4329(3)	7649(6)	42(2)	N(33)	4910(5)	797(2)	6568(4)	25(1)
C(31)	3918(6)	763(2)	6850(5)	24(2)	N(34)	4946(5)	787(2)	5518(4)	29(1)
C(32)	2910(6)	718(3)	6151(5)	30(2)	N(41)	7134(5)	116(2)	7728(4)	30(1)
C(33)	4709(7)	423(3)	9215(5)	34(2)	N(42)	8337(5)	154(2)	7909(4)	28(1)
C(34)	4807(6)	1319(2)	8866(5)	29(2)	N(43)	7534(5)	-749(2)	7622(4)	31(1)
C(35)	5966(7)	528(3)	5322(5)	38(2)	N(44)	7061(5)	-1243(2)	7464(4)	31(2)
C(36)	4975(7)	1311(3)	5170(5)	35(2)	Li(1)	11011(11)	2051(5)	7454(8)	32(3)
C(41)	6826(6)	-363(2)	7596(5)	28(2)	Li(3)	6106(11)	729(5)	7628(9)	35(3)
C(42)	5613(6)	-446(3)	7375(6)	33(2)	Ga(1)	7274(1)	1923(1)	8346(1)	31(1)
C(43)	8728(7)	527(3)	7221(5)	36(2)	Ga(2)	13965(1)	3291(1)	7062(1)	32(1)
C(44)	8577(7)	332(3)	8910(5)	42(2)	Ga(3)	2256(1)	913(1)	8287(1)	30(1)
C(45)	7544(7)	-1454(3)	6611(6)	41(2)	Ga(4)	9057(1)	-540(1)	7707(1)	42(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-dimethyl-gallium(III)
 ([Ga(bdma)Me₂], **21**)



Kristalldaten

C₈ H₂₁ Ga N₄
 $a = 11.3527(4)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1207.54(7)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.337$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 243.01$ g·mol⁻¹
 $b = 8.7535(3)$ Å
 $\beta = 105.819(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.247$ mm⁻¹
 $0.15 \times 0.15 \times 0.06$ mm³

monoklin, $P2_1/a$
 $c = 12.6295(5)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 512$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -14 \rightarrow 14$
 12299 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0329$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 2564 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.7188$

$\theta = 1.68 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -15 \rightarrow 15$
 2136 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8069$

Verfeinerung

2564 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0222$
 $R_1 (I) = 0.0298$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.915$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0480$
 $wR_2 (I) = 0.0489$

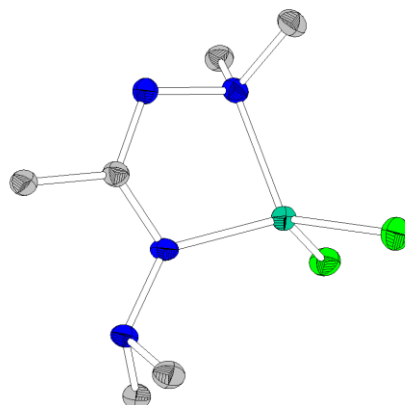
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.350$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.365$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7691(2)	1669(2)	2369(2)	24(1)	C(8)	9167(2)	5778(2)	3227(2)	33(1)
C(2)	7726(2)	38(2)	2732(2)	33(1)	N(1)	8028(1)	1904(2)	1465(1)	27(1)
C(3)	6852(2)	3622(2)	155(2)	32(1)	N(2)	7905(1)	3533(2)	1145(1)	24(1)
C(4)	9038(2)	3943(2)	849(2)	34(1)	N(3)	7347(1)	2795(2)	2937(1)	24(1)
C(5)	5891(2)	3205(3)	3909(2)	32(1)	N(4)	6998(1)	2353(2)	3899(1)	26(1)
C(6)	7974(2)	2741(3)	4881(2)	35(1)	Ga(1)	7609(1)	4828(1)	2423(1)	21(1)
C(7)	6095(2)	6024(2)	1886(2)	32(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-dichlorido-gallium(III)
 ([Ga(bdma)Cl₂], **24**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₂ Ga N₄
 $a = 9.2671(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2373.02(16) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.589 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 283.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 11.9843(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 2.735 \text{ mm}^{-1}$
 $0.18 \times 0.15 \times 0.06 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pcab$
 $c = 21.3671(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1152$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -11 \rightarrow 11$
 22204 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0636$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -14 \rightarrow 15$
 2512 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.5927$

$\theta = 1.91 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -26 \rightarrow 27$
 1831 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8202$

Verfeinerung

2512 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0302$
 $R_1 (I) = 0.0466$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.880$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0665$
 $wR_2 (I) = 0.0696$

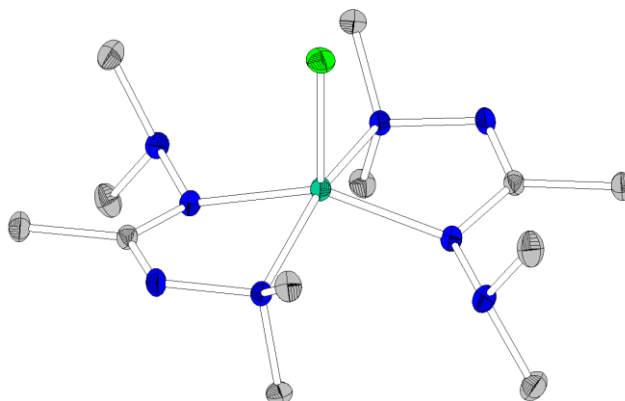
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.415 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

123 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.781 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4382(3)	225(2)	1107(1)	25(1)	N(2)	6107(2)	1593(2)	1270(1)	25(1)
C(2)	2868(3)	-163(2)	1011(1)	30(1)	N(3)	5492(3)	-515(2)	1094(1)	26(1)
C(3)	6200(3)	2340(2)	1822(1)	33(1)	N(4)	5141(3)	-1661(2)	994(1)	26(1)
C(4)	6514(3)	2215(2)	694(1)	28(1)	Cl(1)	8026(1)	-86(1)	2288(1)	41(1)
C(5)	5245(3)	-2269(2)	1584(1)	34(1)	Cl(2)	9000(1)	119(1)	689(1)	33(1)
C(6)	6152(3)	-2122(2)	537(1)	29(1)	Ga(1)	7234(1)	171(1)	1348(1)	25(1)
N(1)	4560(2)	1294(2)	1203(1)	26(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-chlorido-gallium(III)
 ([Ga(bdma)₂Cl], **25**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀ClGaN₈
 $a = 16.1836(11)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1813.5(2)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.434$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 391.61$ g·mol⁻¹
 $b = 6.7001(3)$ Å
 $\beta = 97.945(6)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.674$ mm⁻¹
 $0.44 \times 0.11 \times 0.06$ mm³

monoklin, $C2/c$
 $c = 16.8872(12)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 824$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -20 \rightarrow 19$
 9693 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1046$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -8 \rightarrow 8$
 1922 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6018$

$\theta = 2.44 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 21$
 1726 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8644$

Verfeinerung

1922 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0367$
 $R_1 (I) = 0.0422$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.056$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0926$
 $wR_2 (I) = 0.0940$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.684$ e·Å⁻³

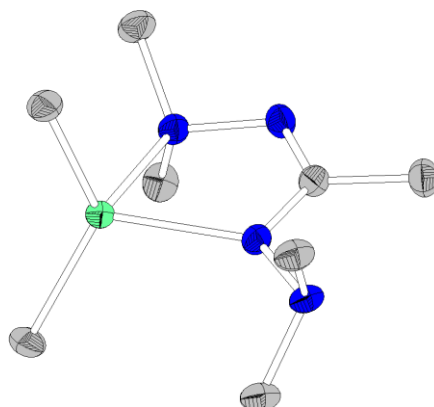
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.800$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ga(1)	0	2378(1)	2500	18(1)	C(1)	1702(2)	1823(4)	2482(2)	20(1)
Cl(1)	0	5718(1)	2500	26(1)	C(2)	2624(2)	1916(4)	2768(2)	25(1)
N(1)	1514(1)	2042(3)	1712(1)	22(1)	C(3)	430(2)	3275(4)	785(2)	26(1)
N(2)	611(1)	1870(3)	1462(1)	19(1)	C(4)	479(2)	-208(4)	1169(2)	24(1)
N(3)	1109(1)	1539(3)	2973(1)	20(1)	C(5)	1703(2)	3333(5)	4179(2)	32(1)
N(4)	1327(1)	1509(3)	3824(1)	23(1)	C(6)	1733(2)	-338(5)	4126(2)	31(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dimethyl-indium(III)
 ([In(bdma)Me₂], **26**)



Kristalldaten

C₈ H₂₁ In N₄
 $a = 12.6673(7)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1245.71(11)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.536$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 288.11$ g·mol⁻¹
 $b = 8.8286(4)$ Å
 $\beta = 105.090(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.867$ mm⁻¹
 $0.15 \times 0.09 \times 0.02$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 11.5367(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 584$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -15 \rightarrow 16$
 7578 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0343$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 2639 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.6\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6687$

$\theta = 1.66 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -14 \rightarrow 14$
 1946 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9327$

Verfeinerung

2639 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0301$
 $R_1 (I) = 0.0424$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.922$

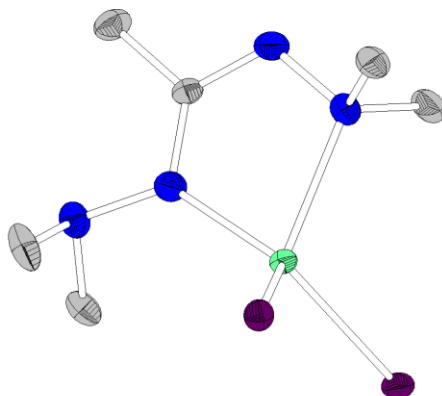
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0738$
 $wR_2 (I) = 0.0778$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.484$ e·Å⁻³

125 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.981$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
In(1)	2540(1)	40(1)	2393(1)	29(1)	C(3)	4155(3)	1199(4)	898(3)	42(1)
N(1)	3503(2)	3165(3)	1901(2)	34(1)	C(4)	4848(3)	1535(4)	3035(3)	41(1)
N(2)	3858(2)	1577(3)	2020(2)	32(1)	C(5)	139(3)	2450(4)	2103(3)	41(1)
N(3)	2060(2)	2324(3)	2669(2)	31(1)	C(6)	1100(3)	1974(4)	4122(3)	40(1)
N(4)	1113(2)	2809(3)	3032(2)	32(1)	C(7)	1652(3)	-880(4)	688(3)	40(1)
C(1)	2618(3)	3408(3)	2273(3)	32(1)	C(8)	3219(3)	-1079(4)	4087(3)	45(1)
C(2)	2262(3)	5028(3)	2217(4)	42(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N,N''$)-diiodo-indium(III)
 ([In(bdma)I₂], **27**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ I₂ In N₄
 $a = 12.2161(4)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1391.58(10)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 2.443$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 511.84$ g·mol⁻¹
 $b = 9.1625(4)$ Å
 $\beta = 124.534(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 6.107$ mm⁻¹
 $0.16 \times 0.15 \times 0.09$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 15.0920(7)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 936$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -15 \rightarrow 15$
 10141 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0499$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 2937 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.5\%$
 $T_{\text{min}} = 0.4024$

$\theta = 2.02 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -19 \rightarrow 19$
 2563 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.641$

Verfeinerung

2937 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0343$
 $R_1 (I) = 0.0392$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.250$

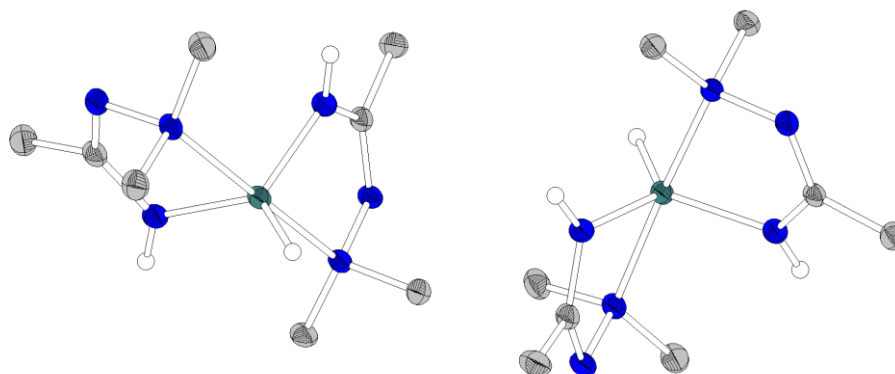
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1125$
 $wR_2 (I) = 0.1146$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.788$ e·Å⁻³

123 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.254$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
I(1)	4116(1)	7710(1)	-250(1)	32(1)	C(1)	2402(5)	2899(7)	-114(4)	27(1)
I(2)	800(1)	7635(1)	186(1)	30(1)	C(2)	2618(6)	1345(7)	230(5)	39(1)
In(1)	2429(1)	6060(1)	-92(1)	24(1)	C(3)	5033(6)	4340(8)	2218(5)	41(2)
N(1)	2981(5)	3989(5)	588(4)	38(1)	C(4)	3050(7)	4127(9)	2174(5)	49(2)
N(2)	3744(5)	3599(6)	1689(4)	37(1)	C(5)	1869(7)	4696(9)	-2213(5)	47(2)
N(3)	1574(5)	3081(6)	-1186(4)	37(1)	C(6)	-111(6)	4773(7)	-2197(5)	40(2)
N(4)	1352(5)	4579(6)	-1537(4)	35(1)					

Bis(*N*⁴-dimethylaminoacetamidiato- κ^2 N,*N*⁶)-hydrido-aluminium(III)
 ([Al(Hmdma)₂H], **28**)



Kristalldaten

C₈ H₂₁ Al N₆
 $a = 9.6279(7)$ Å
 $\alpha = 78.137(6)^\circ$
 $V = 1280.34(16)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.184$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 228.29$ g·mol⁻¹
 $b = 10.8630(7)$ Å
 $\beta = 71.030(6)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.141$ mm⁻¹
 $0.53 \times 0.41 \times 0.1$ mm³

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 13.2560(11)$ Å
 $\gamma = 89.660(6)^\circ$
 $F(000) = 496$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -12 \rightarrow 11$
 19209 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1022$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -13 \rightarrow 13$
 5420 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.9433$

$\theta = 1.66 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -16 \rightarrow 16$
 3438 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9864$

Verfeinerung

5420 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 291 Parameter
 (C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (Al)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0438$
 $R_1 (I) = 0.0668$
 $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.839$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1020$
 $wR_2 (I) = 0.1068$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.328$ e·Å⁻³

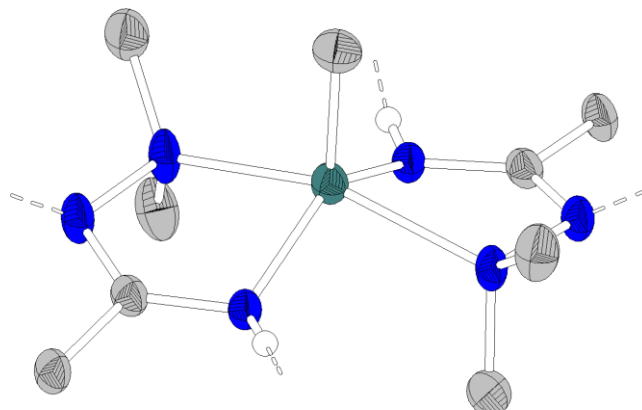
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.498$ e·Å⁻³

Kommentar: Die Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	3503(2)	2665(2)	1689(2)	29(1)	C(18)	-778(2)	4700(2)	7179(2)	36(1)
C(2)	3608(2)	3671(2)	698(2)	40(1)	N(1)	4709(2)	2486(1)	1939(1)	32(1)
C(3)	5741(2)	802(2)	2846(2)	37(1)	N(2)	4371(2)	1463(1)	2931(1)	28(1)
C(4)	4032(2)	2081(2)	3874(2)	36(1)	N(3)	2232(2)	1976(1)	2254(1)	29(1)
C(5)	2625(2)	-1148(2)	1652(2)	25(1)	N(4)	1192(2)	-1091(1)	1933(1)	27(1)
C(6)	3352(2)	-1727(2)	697(2)	32(1)	N(5)	674(2)	-551(1)	2923(1)	25(1)
C(7)	158(2)	-1636(2)	3870(2)	31(1)	N(6)	3433(2)	-705(1)	2178(1)	27(1)
C(8)	-611(2)	172(2)	2857(2)	31(1)	N(11)	3853(2)	2417(1)	8071(1)	27(1)
C(11)	2428(2)	2187(2)	8366(2)	26(1)	N(12)	4330(2)	3444(1)	7083(1)	26(1)
C(12)	1758(2)	1114(2)	9320(2)	33(1)	N(13)	1574(2)	2873(1)	7859(1)	27(1)
C(13)	4846(2)	2832(2)	6134(2)	30(1)	N(14)	208(2)	5971(1)	8066(1)	28(1)
C(14)	5600(2)	4151(2)	7134(2)	32(1)	N(15)	568(2)	5415(1)	7092(1)	27(1)
C(15)	1399(2)	6042(2)	8333(2)	29(1)	N(16)	2691(2)	5615(1)	7782(1)	29(1)
C(16)	1275(2)	6604(2)	9292(2)	37(1)	Al(1)	2483(1)	404(1)	3044(1)	25(1)
C(17)	903(2)	6488(2)	6131(2)	35(1)	Al(2)	2481(1)	4429(1)	6990(1)	25(1)

Bis(*N*′-dimethylaminoacetamido-κ²*N,N*′)-methyl-aluminium(III)
 ([Al(Hmdma)₂Me], **30**, kubisch)



Kristalldaten

C₉ H₂₃ Al N₆
 $a = 25.1621(15) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 15930.9(16) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 0.606 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
 farbloses Prisma

$M = 242.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $b = 25.1621(15) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 24$
 $\mu = 0.070 \text{ mm}^{-1}$
 $0.36 \times 0.33 \times 0.33 \text{ mm}^3$

kubisch, $Pn\bar{3}n$
 $c = 25.1621(15) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 3168$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -24 \rightarrow 31$
 2810 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0000$
 Absorptionskorrektur: keine

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -7 \rightarrow 28$
 2810 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 98.9 \%$

$\theta = 1.98 \rightarrow 26.77^\circ$
 $l = -26 \rightarrow 31$
 908 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

Verfeinerung

2810 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 82 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0627$
 $R_1 (I) = 0.1132$
 $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.657$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1642$
 $wR_2 (I) = 0.1716$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.658 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

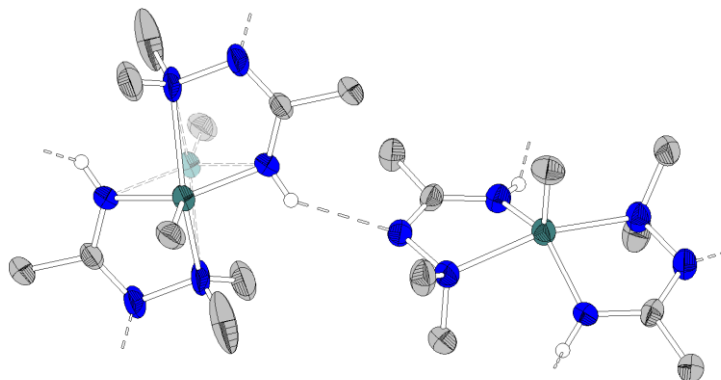
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.375 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Über Wasserstoffbrücken werden die Moleküle zu einem weitmaschigen dreidimensionalen Netz verknüpft, das große Hohlräume aufweist. Die in diesen Hohlräumen vorgefundene diffuse Elektronendichte wurde mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpaketes modelliert. Vgl. auch InL2Me!

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	3642(1)	5067(1)	7769(1)	37(1)	N(1)	3688(1)	4907(1)	8260(1)	43(1)
C(2)	3280(1)	5531(1)	7672(1)	43(1)	N(2)	4075(1)	4468(1)	8288(1)	45(1)
C(3)	3879(2)	4092(1)	8689(1)	58(1)	N(3)	3906(1)	4837(1)	7367(1)	33(1)
C(4)	4568(1)	4716(2)	8480(2)	60(1)	Al(1)	4151(1)	4151(1)	7500	37(1)
C(5)	3599(1)	3599(1)	7500	48(1)					

Bis(*N*⁴-dimethylaminoacetamidinato- κ^2 *N,N'*)-methyl-aluminium(III)
 ([Al(Hmdma)₂Me], **30**, tetragonal)



Kristalldaten

C₉ H₂₃ Al N₆
 $a = 22.5916(12)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 9477.4(8)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 0.679$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 242.32$ g·mol⁻¹
 $b = 22.5916(12)$ Å
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 16$
 $\mu = 0.078$ mm⁻¹
 $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm³

tetragonal, $P4/nnc$
 $c = 18.5693(9)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 2112$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -28 \rightarrow 27$
 5042 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0000$
 Absorptionskorrektur: keine

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -14 \rightarrow 28$
 5042 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %

$\theta = 1.27 \rightarrow 26.79^\circ$
 $l = -23 \rightarrow 23$
 1284 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

Verfeinerung

5042 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0649$
 $R_1 (I) = 0.1358$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.575$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1390$
 $wR_2 (I) = 0.1511$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.273$ e·Å⁻³

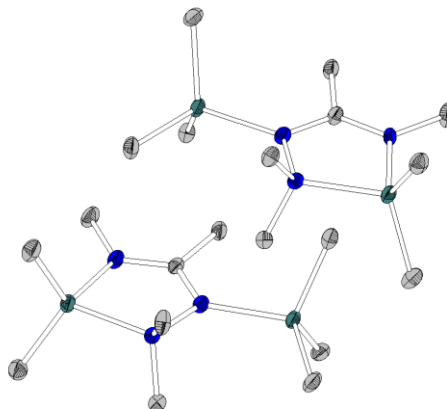
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.156$ e·Å⁻³

Kommentar: Über Wasserstoffbrücken werden die Moleküle zu einem weitmaschigen dreidimensionalen Netz verknüpft, das große Hohlräume aufweist. Die in diesen Hohlräumen vorgefundene diffuse Elektronendichte wurde mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpaketes modelliert. Vgl. auch WS-0175b!

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Al(1)	2500	5106(1)	2500	50(1)	C(2)	719(2)	5527(2)	2321(2)	63(1)
Al(2)	5199(1)	9860(1)	286(1)	47(1)	C(3)	2301(2)	4853(2)	887(2)	73(1)
N(1)	1520(1)	5346(1)	1489(1)	58(1)	C(4)	2367(2)	5886(2)	1185(2)	76(1)
N(2)	2167(1)	5302(1)	1442(1)	58(1)	C(5)	2500	4223(2)	2500	69(2)
N(3)	1758(1)	5452(1)	2706(1)	50(1)	C(11)	4616(2)	10804(2)	923(2)	51(1)
N(11)	5086(2)	11110(2)	792(2)	88(1)	C(12)	4177(2)	11070(2)	1442(2)	62(1)
N(12)	5458(2)	10783(2)	260(2)	102(2)	C(13)	6019(3)	10690(3)	570(3)	144(3)
N(13)	4504(1)	10275(1)	618(1)	48(1)	C(14)	5513(2)	11185(3)	-350(2)	109(2)
C(1)	1362(1)	5437(2)	2162(2)	51(1)	C(15)	5663(3)	9447(3)	1057(3)	65(2)

(*N*-Methyl-*N*'-dimethylaminoacetamidinato- μ_2 -1 κ^2 N,*N*''-2 κ^1 N)-(pentamethyl-1 κ^2 C,2 κ^3 C)-dialuminium(III) ([AlMe₃{Al(dama)Me₂}- κ N])



Kristalldaten

C₁₀ H₂₇ Al₂ N₃
 $a = 10.7158(10)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 3066.1(5)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.054$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 243.31$ g·mol⁻¹
 $b = 13.9211(17)$ Å
 $\beta = 92.900(7)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.169$ mm⁻¹
 $0.42 \times 0.09 \times 0.09$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 20.5797(18)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1072$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -13 \rightarrow 13$
 22859 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1472$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -17 \rightarrow 17$
 6482 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.9592$

$\theta = 1.77 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -26 \rightarrow 25$
 3114 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.986$

Verfeinerung

6482 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0768$
 $R_1 (I) = 0.1415$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.881$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1823$
 $wR_2 (I) = 0.2022$

289 Parameter

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.226$ e·Å⁻³

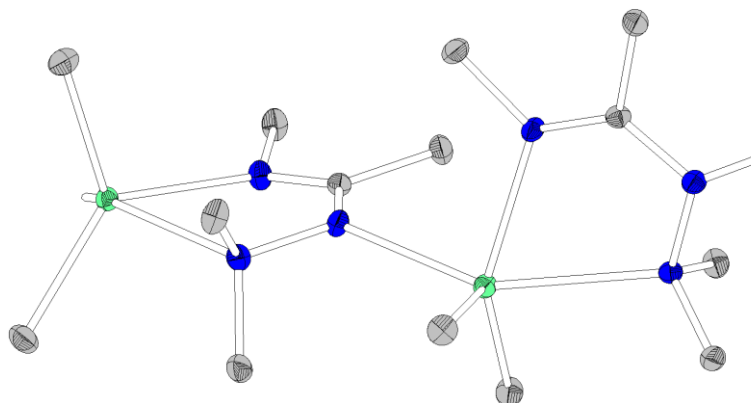
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.717$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	7816(4)	1750(3)	7063(2)	23(1)	C(16)	963(5)	3672(3)	4245(2)	34(1)
C(2)	7771(4)	764(3)	6775(2)	28(1)	C(17)	4094(5)	3686(3)	4223(2)	36(1)
C(3)	6686(5)	3989(3)	6827(2)	33(1)	C(18)	1328(5)	1487(3)	7119(2)	33(1)
C(4)	8951(4)	3936(3)	6828(2)	32(1)	C(19)	4448(4)	1513(3)	7090(2)	28(1)
C(5)	7980(5)	1041(3)	8130(2)	35(1)	C(20)	2890(5)	3437(3)	7391(2)	33(1)
C(6)	6306(5)	3489(3)	8371(2)	37(1)	N(1)	7751(3)	2499(2)	6653(2)	25(1)
C(7)	9453(4)	3611(3)	8400(2)	33(1)	N(2)	7809(3)	3419(2)	7013(2)	23(1)
C(8)	6080(4)	1676(3)	5438(2)	30(1)	N(3)	7925(4)	1871(2)	7697(2)	27(1)
C(9)	9204(4)	1661(3)	5449(2)	32(1)	N(11)	2713(3)	2428(2)	5917(2)	25(1)
C(10)	7645(5)	3640(3)	5218(2)	35(1)	N(12)	2671(3)	3381(2)	5599(2)	22(1)
C(11)	2671(4)	1723(3)	5472(2)	24(1)	N(13)	2611(3)	1911(2)	4840(2)	22(1)
C(12)	2698(5)	710(3)	5707(2)	28(1)	Al(1)	7884(1)	3150(1)	7986(1)	24(1)
C(13)	1551(4)	3909(3)	5810(2)	29(1)	Al(2)	7664(1)	2362(1)	5664(1)	25(1)
C(14)	3823(4)	3923(3)	5806(2)	28(1)	Al(3)	2573(1)	3215(1)	4613(1)	24(1)
C(15)	2606(5)	1118(3)	4370(2)	34(1)	Al(4)	2847(1)	2209(1)	6891(1)	26(1)

(*N*-Methyl-*N*^ε-dimethylaminoacetamidinato-κ²*N,N'*)-dimethyl-indium(III)
 ([In(dama)Me₂], **37**)



Kristalldaten

C₁₄H₃₆In₂N₆
 $a = 8.1795(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2123.91(19) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.620 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloser Block

$M = 518.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.7044(8) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.177 \text{ mm}^{-1}$
 $0.26 \times 0.25 \times 0.14 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $P2_12_12_1$
 $c = 20.4388(11) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1040$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -10 \rightarrow 9$
 6932 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0317$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -12 \rightarrow 16$
 4417 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.6 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.4745$

$\theta = 1.89 \rightarrow 26.69^\circ$
 $l = -22 \rightarrow 25$
 3867 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8226$

Verfeinerung

4417 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0303$
 $R_1 (I) = 0.0344$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.945$
 $\sigma = 0.00(4)$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0715$
 $wR_2 (I) = 0.0720$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.831 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

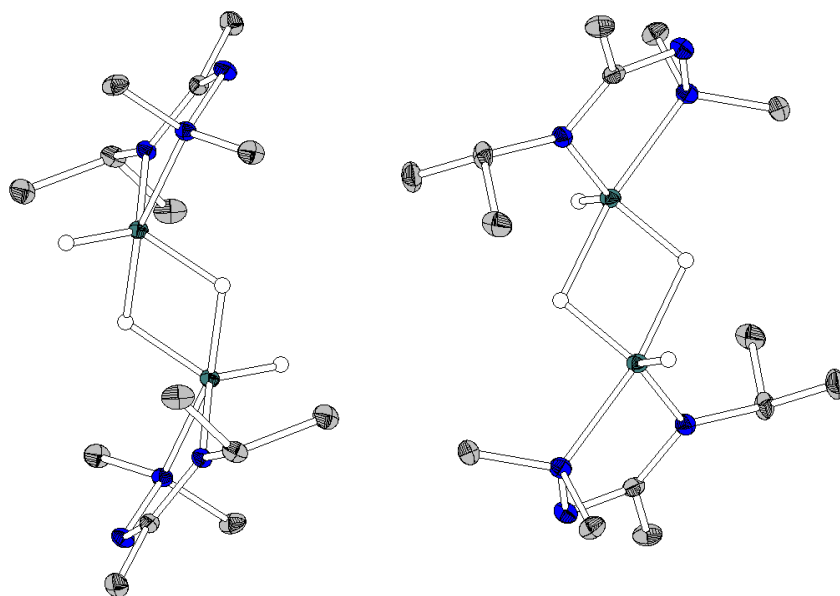
211 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.755 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten, die zu gewellten Ketten verknüpft sind.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2166(7)	9840(5)	9560(2)	17(1)	C(15)	488(7)	7880(5)	7230(3)	27(1)
C(2)	696(6)	10026(5)	10003(3)	24(1)	C(16)	1861(8)	7853(5)	5331(3)	30(1)
C(3)	318(6)	9902(5)	8655(3)	27(1)	C(17)	-1707(6)	9330(5)	6095(3)	26(1)
C(4)	5967(7)	8693(4)	9748(2)	23(1)	N(1)	1986(5)	9792(4)	8918(2)	19(1)
C(5)	5811(7)	10451(4)	9294(3)	23(1)	N(2)	3570(5)	9710(4)	9879(2)	18(1)
C(6)	6121(6)	9175(5)	7899(3)	25(1)	N(3)	4907(5)	9470(4)	9431(2)	18(1)
C(7)	3004(7)	7263(5)	8669(3)	25(1)	N(11)	2169(6)	10402(4)	6451(2)	20(1)
C(11)	2514(6)	10215(5)	7071(2)	19(1)	N(12)	2393(5)	9279(4)	7363(2)	19(1)
C(12)	3111(6)	11097(5)	7506(3)	23(1)	N(13)	1848(5)	8453(4)	6923(2)	20(1)
C(13)	2288(7)	11500(4)	6220(3)	24(1)	In(1)	3786(1)	8836(1)	8367(1)	17(1)
C(14)	3233(8)	7735(5)	6804(3)	28(1)	In(2)	886(1)	9217(1)	5855(1)	17(1)

Bis(*N*-*iso*-propyl-*N*^ε-dimethylaminoacetamidinato-κ²N,N''-dihydrido-di-(μ₂-hydrido)-
dialuminium(III) ([Al(dapa)H(μ-H)]₂, **39**)



Kristalldaten

C₁₄ H₃₆ Al₂ N₆
 $a = 8.3901(6)$ Å
 $\alpha = 68.762(5)^\circ$
 $V = 1016.12(12)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.119$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 342.45$ g·mol⁻¹
 $b = 10.9597(8)$ Å
 $\beta = 89.502(5)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 0.149$ mm⁻¹
 $0.15 \times 0.14 \times 0.07$ mm³

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 12.1437(8)$ Å
 $\gamma = 78.183(6)^\circ$
 $F(000) = 376$

Datensammlung

$T = 193(2)$ K
 $b = -10 \rightarrow 10$
 8329 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0470$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -13 \rightarrow 13$
 4236 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 98.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.9616$

$\theta = 1.80 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -14 \rightarrow 15$
 2918 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0089$

Verfeinerung

4236 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 225 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (Al)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0782$
 $R_1 (I) = 0.1082$
 $Goof(F^2) = 0.979$

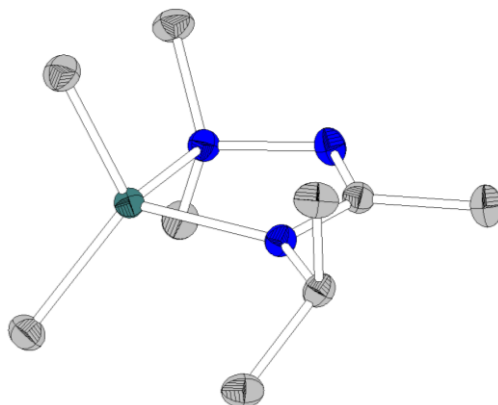
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1829$
 $wR_2 (I) = 0.1969$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.129$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.349$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	4589(4)	6629(3)	991(3)	17(1)	C(12)	13129(4)	7796(4)	7019(3)	24(1)
C(2)	3361(4)	5772(4)	1132(3)	23(1)	C(13)	14130(4)	8772(4)	6251(4)	34(1)
C(3)	7815(4)	7372(4)	-707(3)	25(1)	C(14)	12351(5)	8215(4)	8007(4)	34(1)
C(4)	8330(4)	6305(3)	1407(3)	24(1)	N(1)	5892(3)	6279(3)	471(3)	19(1)
C(5)	2945(4)	7901(3)	2050(3)	20(1)	N(2)	7068(3)	7119(3)	438(2)	17(1)
C(6)	1488(4)	8868(4)	1247(4)	29(1)	N(3)	4374(3)	7669(3)	1369(2)	16(1)
C(7)	3430(5)	8414(4)	2987(3)	28(1)	N(4)	11091(3)	6286(3)	5330(3)	22(1)
C(8)	12188(4)	6597(3)	5894(3)	19(1)	N(5)	9471(3)	7125(3)	5312(3)	20(1)
C(9)	13847(4)	5709(3)	6039(3)	26(1)	N(6)	11845(3)	7607(3)	6303(2)	19(1)
C(10)	8629(5)	7422(4)	4145(3)	28(1)	Al(1)	5846(1)	8771(1)	745(1)	15(1)
C(11)	8599(4)	6282(3)	6243(3)	24(1)	Al(2)	9799(1)	8732(1)	5691(1)	17(1)

(*N*-*iso*-Propyl-*N*'-dimethylaminoacetamidinato- κ^2 N,N')-dimethyl-aluminium(III) ([Al(dapa)Me₂],
41)



Kristalldaten

C₉H₂₂AlN₃

$a = 11.3631(7) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1233.33(12) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.073 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

farbloses Prisma

$M = 199.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 8.7854(4) \text{ \AA}$

$\beta = 105.842(5)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.131 \text{ mm}^{-1}$

$0.4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$

$c = 12.8422(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 440$

Datensammlung

$T = 193(2) \text{ K}$

$\theta = -14 \rightarrow 11$

6452 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0355$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -10 \rightarrow 11$

2609 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.9 \%$

$T_{\text{min}} = 0.9074$

$\theta = 2.12 \rightarrow 26.68^\circ$

$l = -16 \rightarrow 16$

1941 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 1.0459$

Verfeinerung

2609 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0331$

$R_1 (I) = 0.0464$

$\text{Goof}(F^2) = 0.890$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0801$

$wR_2 (I) = 0.0827$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.255 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

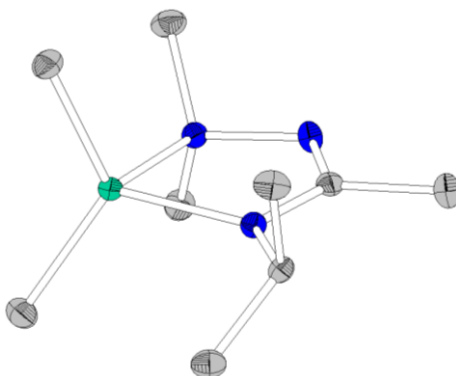
125 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.303 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2414(1)	-863(2)	5134(1)	24(1)	C(8)	3972(1)	3446(2)	5740(1)	33(1)
C(2)	2415(2)	-2498(2)	4778(1)	33(1)	C(9)	1028(1)	3267(2)	4342(1)	33(1)
C(3)	3090(1)	1049(2)	7379(1)	31(1)	N(1)	2053(1)	-675(1)	6016(1)	27(1)
C(4)	923(1)	1315(2)	6526(1)	34(1)	N(2)	2119(1)	952(1)	6333(1)	24(1)
C(5)	3089(1)	-7(2)	3581(1)	24(1)	N(3)	2772(1)	289(1)	4598(1)	23(1)
C(6)	4123(1)	1034(2)	3505(1)	33(1)	Al(1)	2509(1)	2198(1)	5164(1)	22(1)
C(7)	1981(1)	231(2)	2620(1)	35(1)					

(*N*-*iso*-Propyl-*N*'-dimethylaminoacetamidinato- κ^2 N,N'')-dimethyl-gallium(III) ([Ga(dapa)Me₂],
43)



Kristalldaten

C₉ H₂₂ Ga N₃
 $a = 11.3798(4)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1230.19(9)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.307$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 242.02$ g·mol⁻¹
 $b = 8.7448(4)$ Å
 $\beta = 105.908(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.203$ mm⁻¹
 $0.34 \times 0.18 \times 0.04$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 12.8543(5)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 512$

Datensammlung

$T = 193(2)$ K
 $\theta = -14 \rightarrow 14$
 9232 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0480$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 2603 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100\%$
 $T_{\text{min}} = 0.606$

$\theta = 2.12 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -16 \rightarrow 16$
 1955 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8598$

Verfeinerung

2603 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0224$
 $R_1 (I) = 0.0349$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.827$

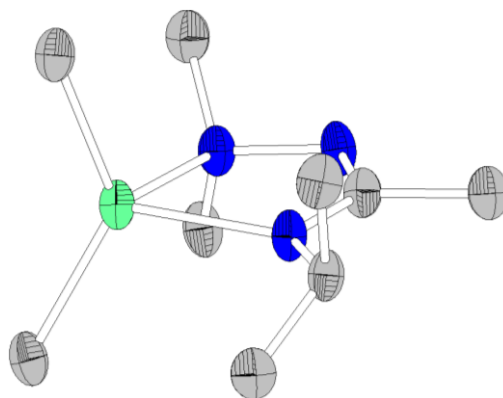
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0471$
 $wR_2 (I) = 0.0482$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.472$ e·Å⁻³

125 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.191$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7406(2)	-874(2)	131(2)	19(1)	C(8)	5988(2)	3267(3)	-692(2)	27(1)
C(2)	7396(2)	-2512(2)	-226(2)	27(1)	C(9)	9005(2)	3451(3)	760(2)	28(1)
C(3)	5903(2)	1305(3)	1512(2)	28(1)	N(1)	7038(2)	-684(2)	1003(1)	21(1)
C(4)	8061(2)	1036(2)	2375(2)	25(1)	N(2)	7099(2)	941(2)	1334(1)	19(1)
C(5)	8092(2)	-22(2)	-1425(2)	18(1)	N(3)	7781(2)	270(2)	-404(1)	18(1)
C(6)	6987(2)	222(3)	-2384(2)	27(1)	Ga(1)	7503(1)	2264(1)	147(1)	17(1)
C(7)	9138(2)	1015(3)	-1490(2)	26(1)					

(*N*-*iso*-Propyl-*N*'-dimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N'$)-dimethyl-indium(III)
 ([In(dapa)Me₂], **44**)



Kristalldaten

C₉ H₂₂ In N₃
 $a = 11.5529(16)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1265.8(2)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.507$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 287.12$ g·mol⁻¹
 $b = 8.7907(7)$ Å
 $\beta = 104.961(10)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.835$ mm⁻¹
 $0.19 \times 0.11 \times 0.08$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 12.9009(13)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 584$

Datensammlung

$T = 193(2)$ K
 $\theta = -14 \rightarrow 14$
 12740 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1061$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 2683 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6176$

$\theta = 2.11 \rightarrow 26.76^\circ$
 $l = -16 \rightarrow 16$
 1691 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.3014$

Verfeinerung

2683 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0526$
 $R_1 (I) = 0.0908$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.014$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1396$
 $wR_2 (I) = 0.1515$

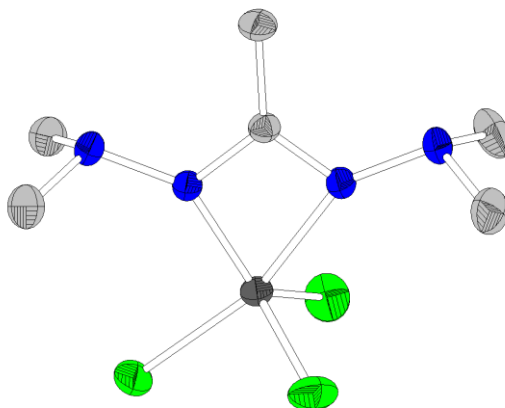
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.2.629$ e·Å⁻³

125 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.838$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	7609(7)	-920(7)	4893(5)	44(2)	C(8)	9163(7)	3374(8)	5816(6)	49(2)
C(2)	7622(7)	-2571(7)	5257(6)	51(2)	C(9)	5835(8)	3572(8)	4119(6)	52(2)
C(3)	9167(8)	1151(8)	3488(6)	53(2)	N(1)	8015(6)	-763(6)	4042(5)	44(2)
C(4)	7066(8)	882(8)	2622(5)	50(2)	N(2)	7973(6)	837(6)	3660(5)	43(1)
C(5)	6856(7)	-120(7)	6410(5)	44(2)	N(3)	7204(6)	188(6)	5419(5)	42(2)
C(6)	7922(8)	92(9)	7372(5)	53(2)	In(1)	7506(1)	2433(1)	4876(1)	42(1)
C(7)	5836(8)	929(8)	6484(6)	51(2)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N,N'$)-trichlorido-silicium(IV)
 ([Si(bdma)Cl₃], **49**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₃ N₄ Si
 $a = 6.2709(6)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1328.3(2)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.388$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 277.66$ g·mol⁻¹
 $b = 15.0300(16)$ Å
 $\beta = 100.506(11)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.753$ mm⁻¹
 $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 14.3329(14)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 576$

Datensammlung

$T = 193(2)$ K
 $\theta = -7 \rightarrow 6$
 10346 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0621$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -18 \rightarrow 18$
 2485 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 95.5\%$
 $T_{\text{min}} = 0.7502$

$\theta = 1.98 \rightarrow 26.00^\circ$
 $l = -17 \rightarrow 17$
 1766 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8909$

Verfeinerung

2485 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0428$
 $R_1 (I) = 0.0650$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.003$

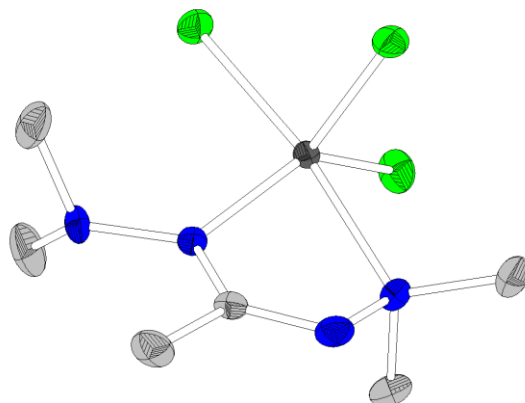
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1102$
 $wR_2 (I) = 0.1277$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.351$ e·Å⁻³ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.446$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	2917(5)	2272(2)	1814(2)	31(1)	N(2)	2754(5)	3858(2)	1593(2)	38(1)
C(2)	2061(7)	2274(2)	2712(2)	48(1)	N(3)	3547(4)	1613(1)	1349(2)	33(1)
C(3)	1109(7)	4309(2)	910(3)	57(1)	N(4)	3511(5)	732(2)	1703(2)	42(1)
C(4)	4731(7)	4383(2)	1861(2)	52(1)	Si(1)	4303(1)	2436(1)	379(1)	34(1)
C(5)	2242(8)	158(2)	986(3)	64(1)	Cl(1)	2398(2)	1773(1)	-730(1)	62(1)
C(6)	5711(7)	395(2)	1995(3)	65(1)	Cl(2)	7489(2)	2025(1)	575(1)	60(1)
N(1)	3220(5)	2995(1)	1287(2)	35(1)	Cl(3)	4766(2)	3594(1)	-409(1)	66(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-trichlorido-germanium(IV)
 ([Ge(bdma)Cl₃], **51**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₃ Ge N₄
 $a = 6.3899(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 649.11(13) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.648 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloser Block

$M = 322.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.5564(13) \text{ \AA}$
 $\beta = 108.343(14)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 2.949 \text{ mm}^{-1}$
 $0.44 \times 0.21 \times 0.11 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1$
 $c = 8.5233(11) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 324$

Datensammlung

$T = 193(2) \text{ K}$
 $\theta = -7 \rightarrow 7$
 5048 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0428$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -15 \rightarrow 15$
 2476 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.8 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.4242$

$\theta = 2.52 \rightarrow 25.86^\circ$
 $l = -10 \rightarrow 10$
 2235 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.5686$

Verfeinerung

2476 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0284$
 $R_1 (I) = 0.0336$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.985$
 $\chi = -0.009(12)$

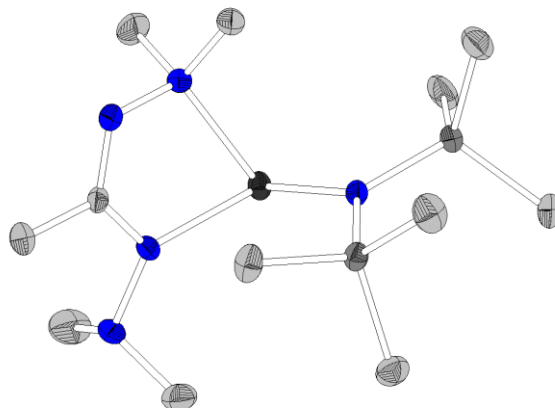
1 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0624$
 $wR_2 (I) = 0.0637$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.683 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

132 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.430 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8365(6)	4349(3)	4521(5)	27(1)	N(2)	6561(6)	5569(3)	5742(4)	33(1)
C(2)	9658(7)	3998(4)	6220(5)	40(1)	N(3)	8723(5)	3865(3)	3289(4)	34(1)
C(3)	7874(8)	6500(4)	6491(5)	46(1)	N(4)	7112(6)	4216(3)	1743(4)	30(1)
C(4)	4255(7)	5606(6)	5688(6)	53(2)	Cl(1)	3368(1)	5676(1)	-35(1)	38(1)
C(5)	8135(8)	4070(4)	416(6)	44(1)	Cl(2)	9005(2)	6482(1)	1639(1)	34(1)
C(6)	5212(8)	3466(4)	1448(6)	45(1)	Cl(3)	4967(2)	7332(1)	2867(1)	33(1)
N(1)	6838(5)	5157(3)	4298(4)	25(1)	Ge(1)	6218(1)	5797(1)	2188(1)	20(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N,N''$)-bistrimethylsilylamido-zinn(II)
 ([Sn(bdma)(HMDS)], **52**)



Kristalldaten

$C_{12}H_{33}N_5Si_2Sn$

$a = 9.9404(10) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2086.4(4) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.344 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

farbloser, irregulärer Block

$M = 422.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 12.9121(12) \text{ \AA}$

$\beta = 105.047(12)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.339 \text{ mm}^{-1}$

$0.44 \times 0.28 \times 0.26 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$

$c = 16.8327(18) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 872$

Datensammlung

$T = 193(2) \text{ K}$

$b = -11 \rightarrow 12$

14790 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0405$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -15 \rightarrow 15$

4040 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.9 \%$

$T_{\text{min}} = 0.558$

$\theta = 2.01 \rightarrow 26.01^\circ$

$l = -20 \rightarrow 20$

3290 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.7596$

Verfeinerung

4040 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0232$

$R_1 (I) = 0.0357$

$\text{Goof}(F^2) = 1.077$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0562$

$wR_2 (I) = 0.0785$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.851 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

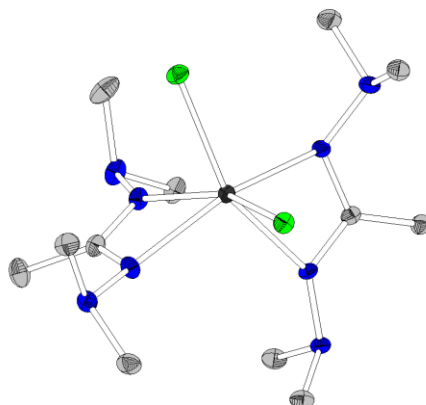
192 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.119 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	899(3)	3165(2)	6253(2)	26(1)	C(11)	5011(5)	3284(3)	3947(2)	49(1)
C(2)	586(4)	3566(3)	7020(2)	39(1)	C(12)	3246(4)	1388(3)	3575(2)	47(1)
C(3)	-513(4)	3281(4)	4350(2)	55(1)	N(1)	749(3)	3842(2)	5659(2)	33(1)
C(4)	1720(4)	4120(3)	4541(2)	47(1)	N(2)	921(3)	3372(2)	4898(2)	34(1)
C(5)	-147(5)	926(4)	6564(3)	62(1)	N(3)	1317(3)	2180(2)	6204(1)	27(1)
C(6)	2320(4)	845(3)	7126(2)	49(1)	N(4)	1124(3)	1518(2)	6851(2)	33(1)
C(7)	4286(4)	3455(3)	6865(2)	42(1)	N(5)	3957(3)	2251(2)	5281(1)	25(1)
C(8)	5952(4)	1509(3)	6824(2)	45(1)	Sn(1)	1856(1)	1726(1)	5091(1)	28(1)
C(9)	6531(4)	3494(3)	6027(3)	52(1)	Si(1)	5099(1)	2645(1)	6196(1)	29(1)
C(10)	6158(4)	1201(3)	4625(2)	47(1)	Si(2)	4581(1)	2056(1)	4420(1)	30(1)

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N'$)-dichlorido-zinn(IV)
 ([Sn(bdma)₂Cl₂], **54**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀Cl₂N₈Sn
 $a = 9.6247(11)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2116.7(4)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.494$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 476.03$ g·mol⁻¹
 $b = 12.7481(11)$ Å
 $\beta = 97.544(9)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.470$ mm⁻¹
 $0.32 \times 0.27 \times 0.17$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 17.402(2)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 968$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -12 \rightarrow 12$
 9303 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0276$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -16 \rightarrow 14$
 4316 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 96.3\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6305$

$\theta = 4.66 \rightarrow 26.70^\circ$
 $l = -19 \rightarrow 21$
 3805 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.7309$

Verfeinerung

4316 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0283$
 $R_1 (I) = 0.0317$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.098$

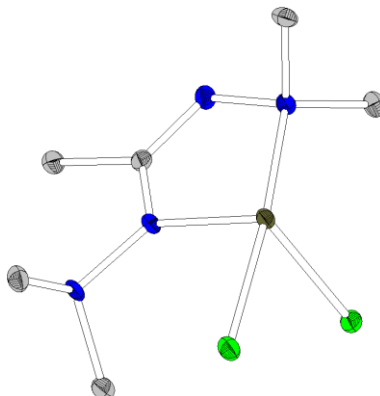
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0807$
 $wR_2 (I) = 0.0815$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.700$ e·Å⁻³

218 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.978$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	3439(3)	4024(2)	1045(2)	22(1)	N(1)	4058(2)	3130(2)	946(1)	22(1)
C(2)	4019(3)	5085(2)	937(2)	31(1)	N(2)	5383(2)	3123(2)	652(1)	25(1)
C(3)	5259(3)	2484(3)	-53(2)	27(1)	N(3)	2168(2)	3849(2)	1268(1)	22(1)
C(4)	6425(3)	2668(3)	1249(2)	38(1)	N(4)	1484(2)	4674(2)	1611(1)	23(1)
C(5)	-14(3)	4670(2)	1328(2)	29(1)	N(11)	1363(2)	1683(2)	173(1)	18(1)
C(6)	1719(3)	4573(2)	2462(2)	29(1)	N(12)	660(2)	2032(2)	-550(1)	20(1)
C(11)	1955(2)	746(2)	216(2)	19(1)	N(13)	2804(2)	641(2)	889(1)	19(1)
C(12)	1748(3)	-71(2)	-396(2)	23(1)	N(14)	3165(2)	-388(2)	1151(1)	22(1)
C(13)	-500(3)	2714(2)	-403(2)	26(1)	Cl(1)	212(1)	1844(1)	1863(1)	22(1)
C(14)	1628(3)	2591(2)	-981(2)	26(1)	Cl(2)	3778(1)	1944(1)	2596(1)	24(1)
C(15)	4639(3)	-413(2)	1477(2)	32(1)	Sn(1)	2381(1)	2164(1)	1352(1)	16(1)
C(16)	2258(3)	-736(2)	1717(2)	29(1)					

(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dichlorido-arsen(III)
 ([As(bdma)Cl₂], **55**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ As Cl₂ N₄
 $a = 8.1851(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 66.721(5)^\circ$
 $V = 569.28(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.686 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 289.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $b = 8.5517(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 73.144(5)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 3.419 \text{ mm}^{-1}$
 $0.29 \times 0.13 \times 0.05 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 9.5584(7) \text{ \AA}$
 $\gamma = 70.385(6)^\circ$
 $F(000) = 292$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -10 \rightarrow 10$
 6852 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1154$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -10 \rightarrow 10$
 2409 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.5532$

$\theta = 2.36 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -12 \rightarrow 12$
 2152 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8378$

Verfeinerung

2409 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0371$
 $R_1 (I) = 0.0397$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.003$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1000$
 $wR_2 (I) = 0.1008$

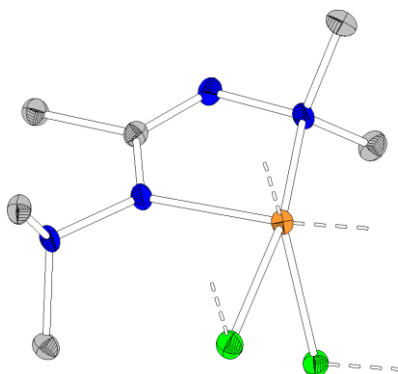
$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.483 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.331 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	2195(4)	2955(4)	770(3)	16(1)	N(2)	3049(3)	3340(3)	2632(3)	16(1)
C(2)	1778(4)	3499(4)	-799(3)	21(1)	N(3)	2012(3)	1336(3)	1841(3)	16(1)
C(3)	4786(4)	3582(4)	2559(4)	22(1)	N(4)	1528(3)	290(3)	1263(3)	16(1)
C(4)	1646(4)	4385(4)	3542(4)	19(1)	Cl(1)	1932(1)	-2233(1)	5013(1)	20(1)
C(5)	2942(4)	-1255(4)	1093(4)	19(1)	Cl(2)	5477(1)	-570(1)	3219(1)	18(1)
C(6)	-230(4)	-17(5)	2000(4)	21(1)	As(1)	2611(1)	719(1)	3792(1)	14(1)
N(1)	2714(3)	4056(4)	1058(3)	18(1)					

(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-dichlorido-antimon(III)
 ([Sb(bdma)Cl₂], **56**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₂ N₄ Sb
 $a = 8.2718(10)$ Å
 $\alpha = 66.944(8)^\circ$
 $V = 593.10(11)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.881$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 335.87$ g·mol⁻¹
 $b = 8.6938(9)$ Å
 $\beta = 72.815(9)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 2.742$ mm⁻¹
 $0.52 \times 0.48 \times 0.13$ mm³

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 9.7859(10)$ Å
 $\gamma = 68.556(9)^\circ$
 $F(000) = 328$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -9 \rightarrow 10$
 3107 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0483$
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -10 \rightarrow 10$
 2155 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 85.5\%$
 $T_{\text{min}} = 0.3491$

$\theta = 2.30 \rightarrow 26.69^\circ$
 $l = -12 \rightarrow 12$
 1964 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8034$

Verfeinerung

2155 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0273$
 $R_1 (I) = 0.0299$
 $Goof(F^2) = 0.987$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0704$
 $wR_2 (I) = 0.0710$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.562$ e·Å⁻³

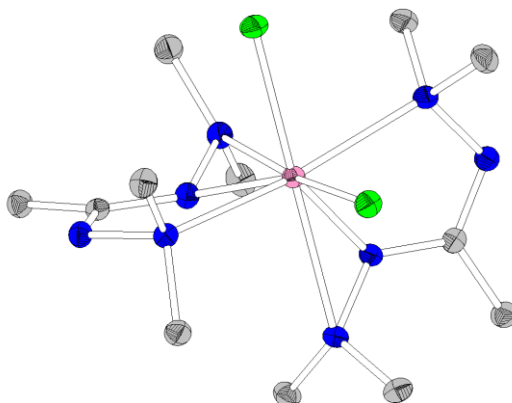
123 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.157$ e·Å⁻³

Kommentar: Über die Chlor- und Antimonatome werden schwache Kontakte zu den benachbarten Molekülen unter Bildung einer Kettenstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	2205(4)	2976(5)	749(4)	19(1)	N(2)	3021(4)	3418(4)	2569(3)	19(1)
C(2)	1830(5)	3526(5)	-815(4)	24(1)	N(3)	2008(4)	1391(4)	1758(3)	20(1)
C(3)	4775(5)	3607(5)	2463(4)	26(1)	N(4)	1547(4)	401(4)	1150(3)	19(1)
C(4)	1633(5)	4603(5)	3376(4)	25(1)	Cl(1)	1882(1)	-2324(1)	5043(1)	25(1)
C(5)	2980(5)	-1191(5)	1038(4)	23(1)	Cl(2)	5605(1)	-728(1)	3299(1)	22(1)
C(6)	-179(5)	112(5)	1876(4)	23(1)	Sb(1)	2511(1)	720(1)	3921(1)	17(1)
N(1)	2703(4)	4048(4)	1026(3)	21(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^3 N, N', N''$)-dichlorido-titan(IV)
 ([Ti(bdma)₂Cl₂], **58**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀Cl₂N₈Ti
 $a = 8.3414(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1904.10(12) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.414 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 rotes Prisma

$M = 405.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 14.2049(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 91.944(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.741 \text{ mm}^{-1}$
 $0.36 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 16.0791(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 856$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -10 \rightarrow 10$
 14306 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0293$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -17 \rightarrow 17$
 4036 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.8586$

$\theta = 1.91 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 3112 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9542$

Verfeinerung

4036 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0275$
 $R_1 (I) = 0.0402$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.920$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0663$
 $wR_2 (I) = 0.0690$

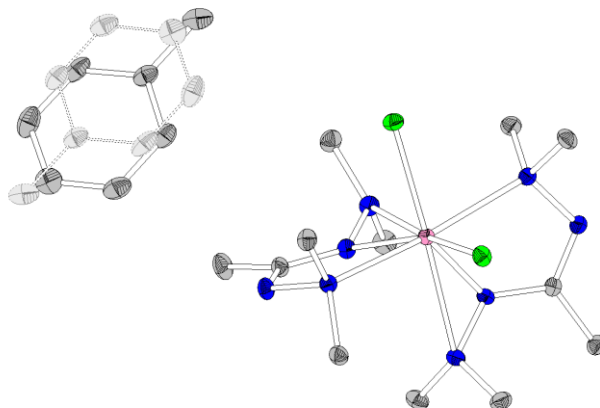
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.329 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.329 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ti(1)	4054(1)	7476(1)	1293(1)	19(1)	C(02)	5510(1)	10282(1)	2131(1)	27(1)
Cl(1)	2081(1)	7468(1)	2326(1)	28(1)	C(03)	3178(1)	9018(1)	-174(1)	27(1)
Cl(2)	2186(1)	6781(1)	322(1)	26(1)	C(04)	1106(1)	8955(1)	815(1)	28(1)
N(01)	3521(1)	9740(1)	1131(1)	24(1)	C(05)	5310(2)	8409(1)	3205(1)	33(1)
N(02)	2863(1)	8887(1)	721(1)	22(1)	C(06)	7604(1)	8046(1)	2369(1)	31(1)
N(03)	5161(1)	8596(1)	1685(1)	23(1)	C(11)	6634(1)	6064(1)	957(1)	22(1)
N(04)	5846(1)	8122(1)	2380(1)	24(1)	C(12)	8089(1)	5767(1)	498(1)	28(1)
N(11)	5923(1)	6923(1)	835(1)	21(1)	C(13)	3379(1)	5265(1)	1768(1)	31(1)
N(12)	5873(1)	7480(1)	115(1)	22(1)	C(14)	5075(2)	5990(1)	2807(1)	29(1)
N(13)	6097(1)	5525(1)	1528(1)	25(1)	C(15)	5496(1)	6993(1)	-674(1)	28(1)
N(14)	4681(1)	5963(1)	1901(1)	23(1)	C(16)	7239(1)	8126(1)	48(1)	28(1)
C(01)	4676(1)	9517(1)	1649(1)	21(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^3 N, N'', N'''$)-dichlorido-titan(IV)-Semi-Toluol
 ([Ti(bdma)₂Cl₂] $\cdot\frac{1}{2}$ Toluol, **58** $\cdot\frac{1}{2}$ Toluol)



Kristalldaten

C₃₁ H₆₈ Cl₄ N₁₆ Ti₂
 $a = 8.5418(5)$ Å
 $\alpha = 75.610(4)^\circ$
 $V = 1094.73(11)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.369$ Mg·m⁻³
 oranges Plättchen

$M = 902.55$ g·mol⁻¹
 $b = 9.2653(5)$ Å
 $\beta = 81.205(4)^\circ$
 $Z = 1$
 $\mu = 0.653$ mm⁻¹
 $0.3 \times 0.15 \times 0.05$ mm³

triklin, $P\bar{1}$
 $c = 14.4506(8)$ Å
 $\gamma = 88.131(5)^\circ$
 $F(000) = 478$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -10 \rightarrow 10$
 13234 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0326$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -11 \rightarrow 11$
 4642 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.8909$

$\theta = 1.47 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -18 \rightarrow 18$
 3237 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9163$

Verfeinerung

4642 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0257$
 $R_1 (I) = 0.0451$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.812$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0508$
 $wR_2 (I) = 0.0532$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.287$ e·Å⁻³

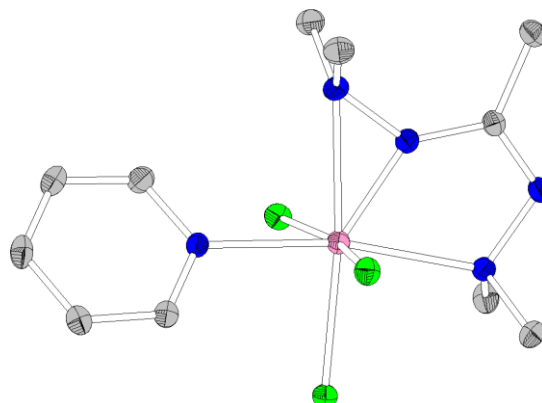
282 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.204$ e·Å⁻³

Kommentar: Pro Molekül des Komplexes enthält die Struktur ein halbes Molekül Toluol auf dem kristallographischen Inversionszentrum, wodurch eine Orientierungsfehlordnung erzeugt wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(01)	6426(2)	2642(2)	3906(1)	23(1)	C(24)	9001(7)	4108(6)	6240(5)	39(1)
C(02)	5797(3)	3744(2)	4471(1)	36(1)	C(25)	9027(6)	3396(5)	5506(4)	38(1)
C(03)	6699(2)	-925(2)	4048(1)	24(1)	C(26)	9624(10)	4117(7)	4572(6)	34(2)
C(04)	9238(2)	208(2)	3779(1)	26(1)	C(27)	10816(7)	6364(6)	3319(4)	42(1)
C(05)	4628(2)	4757(2)	2169(1)	31(1)	N(01)	6986(2)	1405(2)	4351(1)	24(1)
C(06)	7294(2)	5453(2)	2302(1)	30(1)	N(02)	7564(2)	505(2)	3661(1)	20(1)
C(11)	4967(2)	1820(2)	650(1)	19(1)	N(03)	6350(2)	2878(2)	2945(1)	21(1)
C(12)	3428(2)	1357(2)	428(1)	24(1)	N(04)	6246(2)	4245(2)	2273(1)	24(1)
C(13)	8780(2)	2286(2)	-254(1)	27(1)	N(11)	5278(2)	1597(2)	1577(1)	21(1)
C(14)	7527(2)	4485(2)	90(1)	26(1)	N(12)	4702(2)	457(2)	2385(1)	21(1)
C(15)	4491(2)	-1021(2)	2214(1)	28(1)	N(13)	6004(2)	2505(2)	-43(1)	22(1)
C(16)	3325(2)	882(2)	3000(1)	27(1)	N(14)	7431(2)	2834(2)	339(1)	21(1)
C(21)	10184(5)	5573(4)	4341(3)	30(1)	Cl(1)	9790(1)	2864(1)	1787(1)	24(1)
C(22)	10134(10)	6275(8)	5084(6)	36(2)	Cl(2)	8350(1)	-491(1)	1735(1)	24(1)
C(23)	9547(6)	5552(5)	6029(4)	42(1)	Ti(1)	7238(1)	1750(1)	2039(1)	17(1)

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^3 N,N',N''$)-trichlorido-pyridino-titan(IV)
 ([Ti(bdma)Cl₃py], **59**)



Kristalldaten

C₁₁ H₂₀ Cl₃ N₅ Ti

$a = 8.6933(3) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3353.1(2) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.492 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

gelber, irregulärer Block

$M = 376.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 12.8852(5) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 0.986 \text{ mm}^{-1}$

$0.26 \times 0.24 \times 0.07 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, *Pbca*

$c = 29.9342(9) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1552$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$\theta = -10 \rightarrow 10$

28035 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0598$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -16 \rightarrow 16$

3554 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 100.0 \%$

$T_{\text{min}} = 0.7864$

$\theta = 1.36 \rightarrow 26.76^\circ$

$l = -37 \rightarrow 37$

2576 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.8873$

Verfeinerung

3554 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0281$

$R_1 (I) = 0.0464$

$\text{Goof}(F^2) = 0.867$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0599$

$wR_2 (I) = 0.0629$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.308 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

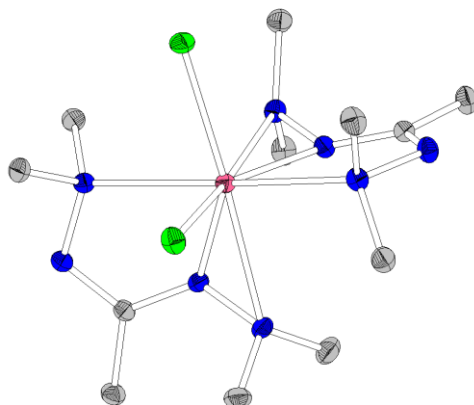
186 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.280 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4788(2)	-597(2)	6950(1)	23(1)	C(15)	4857(2)	2991(2)	5668(1)	26(1)
C(02)	5795(3)	-1473(2)	7090(1)	29(1)	N(01)	3603(2)	-337(1)	7177(1)	25(1)
C(03)	1263(2)	109(2)	6842(1)	31(1)	N(02)	2804(2)	534(1)	6956(1)	24(1)
C(04)	2628(3)	1330(2)	7312(1)	30(1)	N(03)	5074(2)	3(1)	6578(1)	26(1)
C(05)	6134(3)	-1010(2)	5972(1)	31(1)	N(04)	6162(2)	-45(1)	6239(1)	26(1)
C(06)	7737(2)	254(2)	6365(1)	33(1)	N(11)	4992(2)	1957(1)	5705(1)	23(1)
C(11)	5653(2)	1444(2)	5364(1)	30(1)	Cl(1)	2739(1)	112(1)	5792(1)	28(1)
C(12)	6191(3)	1933(2)	4985(1)	33(1)	Cl(2)	1989(1)	2316(1)	6301(1)	28(1)
C(13)	6037(3)	2994(2)	4946(1)	34(1)	Cl(3)	5589(1)	2349(1)	6697(1)	28(1)
C(14)	5356(2)	3533(2)	5294(1)	30(1)	Ti(1)	4082(1)	1129(1)	6313(1)	22(1)

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^3 N,*N'*“,*N'*“)-dichlorido-zirconium(IV)
 ([Zr(bdma)₂Cl₂], **62**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀Cl₂N₈Zr
 $a = 8.3677(3)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1967.82(12)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.514$ Mg·m⁻³
 farbloses Prisma

$M = 448.56$ g·mol⁻¹
 $b = 14.4256(5)$ Å
 $\beta = 92.462(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.841$ mm⁻¹
 $0.36 \times 0.15 \times 0.09$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 16.3172(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 928$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -10 \rightarrow 10$
 16721 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0338$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -18 \rightarrow 18$
 4171 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.8046$

$\theta = 1.89 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 3369 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9299$

Verfeinerung

4171 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0223$
 $R_1 (I) = 0.0297$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.944$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0548$
 $wR_2 (I) = 0.0561$

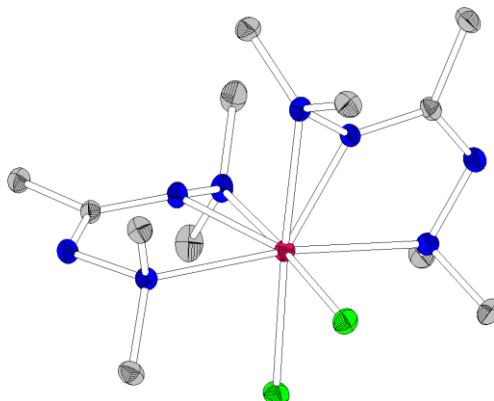
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.457$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.438$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	6622(2)	3960(1)	5960(1)	22(1)	N(01)	5925(2)	3115(1)	5829(1)	21(1)
C(02)	8038(2)	4280(1)	5510(1)	29(1)	N(02)	5864(2)	2553(1)	5118(1)	22(1)
C(03)	5478(2)	3034(1)	4340(1)	28(1)	N(03)	6097(2)	4474(1)	6537(1)	25(1)
C(04)	7257(2)	1943(1)	5050(1)	29(1)	N(04)	4690(2)	4037(1)	6904(1)	23(1)
C(05)	3387(2)	4720(1)	6769(1)	31(1)	N(11)	3538(2)	192(1)	6116(1)	23(1)
C(06)	5087(2)	3999(1)	7796(1)	29(1)	N(12)	2848(2)	1026(1)	5706(1)	21(1)
C(11)	4670(2)	421(1)	6641(1)	20(1)	N(13)	5135(2)	1327(1)	6685(1)	23(1)
C(12)	5501(2)	-336(1)	7121(1)	26(1)	N(14)	5774(2)	1817(1)	7382(1)	24(1)
C(13)	3173(2)	907(1)	4829(1)	26(1)	Cl(1)	1907(1)	2533(1)	7343(1)	29(1)
C(14)	1105(2)	937(1)	5798(1)	26(1)	Cl(2)	1984(1)	3166(1)	5257(1)	27(1)
C(15)	7530(2)	1885(1)	7401(1)	34(1)	Zr(1)	3957(1)	2503(1)	6284(1)	18(1)
C(16)	5203(2)	1530(1)	8182(1)	34(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^3 N,*N''*,*N'''*)-dichlorido-hafnium(IV)
 ([Hf(bdma)₂Cl₂], **65**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀Cl₂HfN₈
 $a = 8.3745(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1965.85(12) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.810 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloser Block

$M = 535.83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 14.3618(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.460(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 5.589 \text{ mm}^{-1}$
 $0.24 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 16.3600(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1056$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -10 \rightarrow 10$
 21071 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0272$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -18 \rightarrow 18$
 4170 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.3057$

$\theta = 1.89 \rightarrow 26.77^\circ$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 2924 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.4582$

Verfeinerung

4170 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0179$
 $R_1 (I) = 0.0314$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.853$

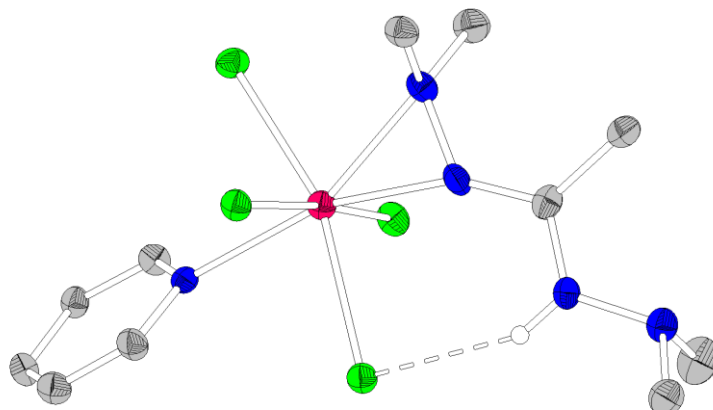
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0395$
 $wR_2 (I) = 0.0416$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.599 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

218 Parameter
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.157 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4681(3)	429(2)	1641(2)	20(1)	N(01)	3542(3)	199(2)	1117(2)	22(1)
C(02)	5512(3)	-335(2)	2114(2)	24(1)	N(02)	2849(3)	1037(2)	713(1)	20(1)
C(03)	3169(3)	914(2)	-165(2)	25(1)	N(03)	5138(3)	1335(2)	1688(2)	22(1)
C(04)	1104(3)	938(2)	802(2)	26(1)	N(04)	5797(3)	1824(2)	2379(2)	24(1)
C(05)	7557(4)	1891(2)	2390(2)	35(1)	N(11)	6084(3)	4463(2)	1538(2)	25(1)
C(06)	5251(4)	1533(3)	3183(2)	36(1)	N(12)	4667(3)	4027(2)	1902(2)	22(1)
C(11)	6600(3)	3950(2)	959(2)	21(1)	N(13)	5903(3)	3111(2)	821(1)	20(1)
C(12)	8022(3)	4277(2)	511(2)	28(1)	N(14)	5856(2)	2548(2)	109(1)	22(1)
C(13)	5067(4)	3995(2)	2791(2)	29(1)	Cl(1)	1994(1)	3162(1)	274(1)	26(1)
C(14)	3373(4)	4717(2)	1770(2)	31(1)	Cl(2)	1937(1)	2529(1)	2341(1)	29(1)
C(15)	7261(3)	1938(2)	45(2)	28(1)	Hf(1)	3942(1)	2504(1)	1287(1)	18(1)
C(16)	5476(3)	3030(2)	-669(2)	26(1)					

Tetrachlorido-(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidino- $\kappa^2 N,N'$)-pyridino-hafnium(IV)
 ([HfCl₄(Hbdma)py], **66**)



Kristalldaten

C₁₁ H₂₁ Cl₄ Hf N₅
 $a = 12.5223(6)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1892.30(15)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.908$ Mg·m⁻³
 farblose Nadel

$M = 543.62$ g·mol⁻¹
 $b = 10.7957(5)$ Å
 $\beta = 106.042(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 6.077$ mm⁻¹
 $0.27 \times 0.02 \times 0.01$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 14.5648(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1048$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -15 \rightarrow 15$
 12316 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1037$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -13 \rightarrow 13$
 3997 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0$ %
 $T_{\text{min}} = 0.6022$

$\theta = 1.69 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -18 \rightarrow 18$
 2495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.7526$

Verfeinerung

3997 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0500$
 $R_1 (I) = 0.0853$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.855$

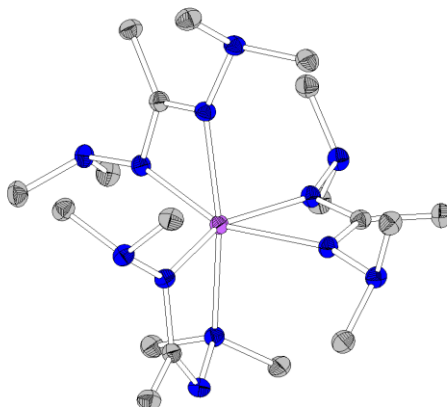
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1086$
 $wR_2 (I) = 0.1167$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.140$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.388$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7516(9)	6543(9)	7477(8)	33(2)	N(1)	7414(7)	7760(8)	7596(6)	35(2)
C(2)	7045(9)	5870(9)	6566(8)	39(3)	N(2)	6791(6)	8575(8)	6908(6)	31(2)
C(3)	5587(9)	8275(11)	6486(9)	45(3)	N(3)	8101(7)	5929(7)	8223(6)	33(2)
C(4)	7303(8)	8973(10)	6159(8)	36(2)	N(4)	8160(7)	4616(8)	8205(7)	36(2)
C(5)	7436(11)	4109(12)	8751(11)	57(4)	N(11)	7593(6)	10816(7)	9701(6)	24(2)
C(6)	9300(9)	4211(10)	8577(9)	44(3)	Cl(1)	8981(2)	10305(2)	8123(2)	32(1)
C(11)	8617(8)	11153(10)	10240(8)	35(2)	Cl(2)	8594(2)	8158(2)	9772(2)	32(1)
C(12)	8780(8)	11969(10)	10970(8)	36(2)	Cl(3)	5767(2)	8574(2)	8912(2)	35(1)
C(13)	7876(8)	12489(9)	11214(8)	32(2)	Cl(4)	6169(2)	11099(2)	7587(2)	34(1)
C(14)	6827(8)	12183(9)	10657(8)	29(2)	Hf(1)	7343(1)	9382(1)	8426(1)	27(1)
C(15)	6714(8)	11343(9)	9917(7)	30(2)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N')-(N,N'-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-vanadium(III) ([V(bdma)₃], **68**)



Kristalldaten

C₁₈ H₄₅ N₁₂ V
 $a = 9.1610(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2548.31(15) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.253 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
 dunkelroter, irregulärer Block

$M = 480.60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $b = 16.1604(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 100.941(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.419 \text{ mm}^{-1}$
 $0.42 \times 0.22 \times 0.12 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 17.5317(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1040$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -11 \rightarrow 11$
 31747 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0527$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -20 \rightarrow 20$
 5408 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.8424$

$\theta = 1.73 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -22 \rightarrow 22$
 3708 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9707$

Verfeinerung

5408 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0314$
 $R_1 (I) = 0.0512$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.831$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0683$
 $wR_2 (I) = 0.0709$

295 Parameter

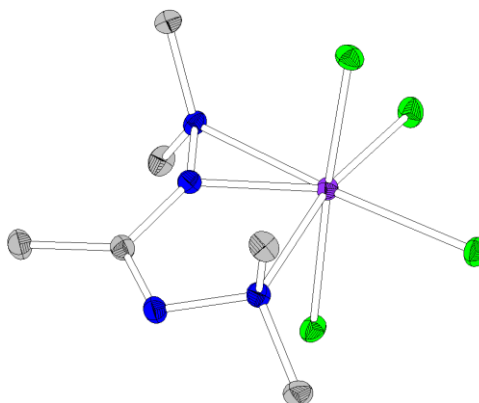
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.291 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.380 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(11)	4432(2)	1433(1)	8900(1)	24(1)	C(35)	9551(2)	3704(1)	9840(1)	33(1)
C(12)	3747(2)	874(1)	9419(1)	30(1)	C(36)	7819(2)	4557(1)	10340(1)	33(1)
C(13)	3735(2)	2089(1)	7221(1)	31(1)	N(11)	4493(2)	1131(1)	8218(1)	26(1)
C(14)	5920(2)	1274(1)	7246(1)	30(1)	N(12)	5077(2)	1756(1)	7736(1)	24(1)
C(15)	3837(2)	3228(1)	9801(1)	31(1)	N(13)	4974(2)	2200(1)	9144(1)	24(1)
C(16)	5891(2)	2420(1)	10496(1)	32(1)	N(14)	4578(2)	2427(1)	9877(1)	26(1)
C(21)	8850(2)	2204(1)	8228(1)	24(1)	N(21)	8035(2)	2803(1)	7834(1)	24(1)
C(22)	10325(2)	1918(1)	8085(1)	30(1)	N(22)	8720(2)	3244(1)	7285(1)	27(1)
C(23)	7839(2)	3111(1)	6507(1)	35(1)	N(23)	8148(2)	1895(1)	8764(1)	24(1)
C(24)	8791(2)	4121(1)	7477(1)	32(1)	N(24)	8886(2)	1216(1)	9210(1)	26(1)
C(25)	7789(2)	620(1)	9370(1)	32(1)	N(31)	5232(2)	3841(1)	8131(1)	24(1)
C(26)	9761(2)	1522(1)	9942(1)	31(1)	N(32)	4155(2)	4349(1)	7638(1)	27(1)
C(31)	6212(2)	4303(1)	8633(1)	24(1)	N(33)	7089(2)	3833(1)	9140(1)	24(1)
C(32)	6270(2)	5226(1)	8599(1)	29(1)	N(34)	8294(2)	4265(1)	9634(1)	27(1)
C(33)	4264(2)	4298(1)	6825(1)	34(1)	V(1)	6265(1)	2726(1)	8489(1)	21(1)
C(34)	2650(2)	4211(1)	7763(1)	34(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^3 N,N',N''$)-tetrachlorido-niob(V)
 ([Nb(bdma)Cl₄], **70**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₄ N₄ Nb
 $a = 7.4981(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1381.51(15) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.817 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 oranges Prisma

$M = 377.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 13.2669(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 94.746(5)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.621 \text{ mm}^{-1}$
 $0.12 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 13.9356(9) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 752$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -9 \rightarrow 9$
 10155 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0269$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -16 \rightarrow 16$
 2937 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.8339$

$\theta = 2.12 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -17 \rightarrow 17$
 2436 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8856$

Verfeinerung

2937 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0198$
 $R_1 (I) = 0.0280$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.902$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0420$
 $wR_2 (I) = 0.0431$

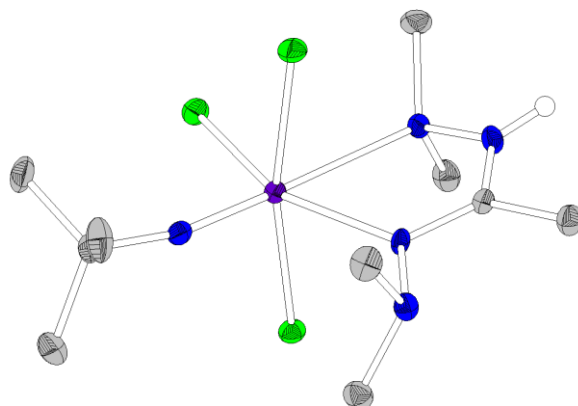
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.464 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.601 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	2640(3)	-727(2)	3529(1)	21(1)	N(3)	2460(2)	-408(1)	2579(1)	18(1)
C(2)	3473(3)	-1707(2)	3820(2)	27(1)	N(4)	3351(2)	-633(1)	1772(1)	19(1)
C(3)	-752(3)	612(2)	3562(2)	26(1)	Cl(1)	4894(1)	1434(1)	2899(1)	24(1)
C(4)	1649(3)	1609(2)	4330(2)	28(1)	Cl(2)	3446(1)	1341(1)	575(1)	27(1)
C(5)	2441(3)	-1355(2)	1093(2)	25(1)	Cl(3)	1077(1)	2615(1)	2168(1)	26(1)
C(6)	5311(3)	-779(2)	1880(2)	24(1)	Cl(4)	-601(1)	528(1)	1219(1)	25(1)
N(1)	1996(2)	-127(1)	4129(1)	23(1)	Nb(1)	2170(1)	923(1)	2026(1)	17(1)
N(2)	1228(2)	777(1)	3636(1)	20(1)					

tert-Butylimido-trichlorido-(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidino- κ^2N,N'')-tantal(V)
 ([Ta(*N*^{*t*}Bu)Cl₃(Hbdma)], **73**)



Kristalldaten

C₁₀ H₂₅ Cl₃ N₅ Ta
 $a = 12.1725(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 4318.22(19) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.546 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 502.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 13.4070(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 5.458 \text{ mm}^{-1}$
 $0.3 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, *Pnab*
 $c = 26.4602(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1952$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = 0 \rightarrow 15$
 4583 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0000$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = 0 \rightarrow 16$
 4583 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.2689$

$\theta = 1.54 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = 0 \rightarrow 33$
 3163 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.4906$

Verfeinerung

4583 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0284$
 $R_1 (I) = 0.0451$
 $Goof(F^2) = 0.837$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0616$
 $wR_2 (I) = 0.0635$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.917 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

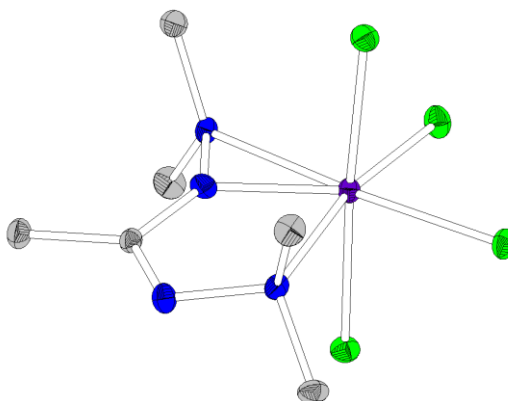
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.854 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die in der Struktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle (Toluol und/oder Hexan) konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden daher mit dem Befehl SQUEEZE (PLATON-Programmpaket) entfernt.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ta(1)	6803(1)	6981(1)	3227(1)	19(1)	C(02)	8871(5)	9749(4)	3310(2)	29(1)
Cl(1)	5468(1)	8250(1)	3406(1)	28(1)	C(03)	7937(5)	7671(4)	2102(2)	29(1)
Cl(2)	5650(1)	6157(1)	2635(1)	26(1)	C(04)	6206(5)	8494(4)	2219(2)	31(1)
Cl(3)	8351(1)	5968(1)	2954(1)	24(1)	C(05)	9156(5)	7249(4)	4041(2)	30(1)
N(1)	7730(4)	8940(3)	2705(2)	24(1)	C(06)	7839(5)	8462(4)	4324(2)	33(1)
N(2)	7191(3)	8103(3)	2489(2)	21(1)	C(07)	6026(4)	5715(4)	4176(2)	24(1)
N(3)	8019(3)	8095(3)	3449(1)	19(1)	C(08)	4916(5)	5375(5)	3994(2)	39(2)
N(4)	8597(4)	8181(3)	3923(2)	24(1)	C(09)	6768(6)	4808(4)	4287(2)	41(1)
N(5)	6512(3)	6312(3)	3778(2)	22(1)	C(10)	5901(6)	6333(4)	4654(2)	42(2)
C(01)	8191(4)	8881(3)	3157(2)	22(1)					

(*N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^3 N,N',N''$)-tetrachlorido-tantal(V)
 ([Ta(bdma)Cl₄], **74**)



Kristalldaten

C₆ H₁₅ Cl₄ N₄ Ta
 $a = 8.1244(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1341.84(9) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 2.307 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 gelbe Nadel

$M = 465.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.3845(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 8.964 \text{ mm}^{-1}$
 $0.3 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $P2_12_12_1$
 $c = 13.3361(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 880$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -10 \rightarrow 10$
 10393 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0446$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -15 \rightarrow 15$
 2843 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.1853$

$\theta = 2.24 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -16 \rightarrow 16$
 2622 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.4576$

Verfeinerung

2843 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0302$
 $R_1 (I) = 0.0329$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.012$
 $\sigma = -0.001(11)$

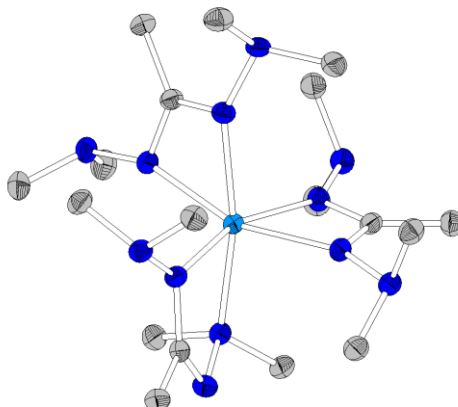
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0691$
 $wR_2 (I) = 0.0698$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.397 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

141 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.782 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	8690(1)	2523(1)	2191(1)	16(1)	N(4)	6372(5)	3520(4)	1785(4)	17(1)
Cl(1)	7125(2)	1210(1)	3082(1)	23(1)	C(1)	7022(7)	4133(5)	3574(5)	18(1)
Cl(2)	8069(2)	1581(1)	704(1)	26(1)	C(2)	5609(7)	4884(5)	3770(5)	24(1)
Cl(3)	11086(2)	1452(1)	2492(1)	23(1)	C(3)	10879(7)	3888(5)	3809(6)	24(1)
Cl(4)	10387(2)	3726(1)	1336(1)	24(1)	C(4)	9650(7)	2384(7)	4652(4)	24(1)
N(1)	8083(6)	3906(4)	4265(4)	22(1)	C(5)	6422(7)	4408(6)	1062(5)	26(1)
N(2)	9379(5)	3181(4)	3850(4)	19(1)	C(6)	4712(7)	3039(6)	1895(6)	26(2)
N(3)	7292(6)	3662(5)	2662(4)	19(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N')-(N,N'-bisdimethylaminoacetamidinato- κ^2N,N'')-chrom(III) ([Cr(bdma)₃], **75**)



Kristalldaten

C₁₈ H₄₅ Cr N₁₂
 $a = 9.1519(3)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2541.26(14)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.259$ Mg·m⁻³
 grünes Prisma

$M = 481.66$ g·mol⁻¹
 $b = 16.1593(5)$ Å
 $\beta = 100.340(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.480$ mm⁻¹
 $0.24 \times 0.22 \times 0.22$ mm³

monoklin, $P2_1/n$
 $c = 17.4673(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1044$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -11 \rightarrow 11$
 26877 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0927$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -19 \rightarrow 20$
 5336 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.8222$

$\theta = 1.73 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -22 \rightarrow 22$
 3491 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.085$

Verfeinerung

5336 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0405$
 $R_1 (I) = 0.0647$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.851$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0880$
 $wR_2 (I) = 0.0921$

295 Parameter

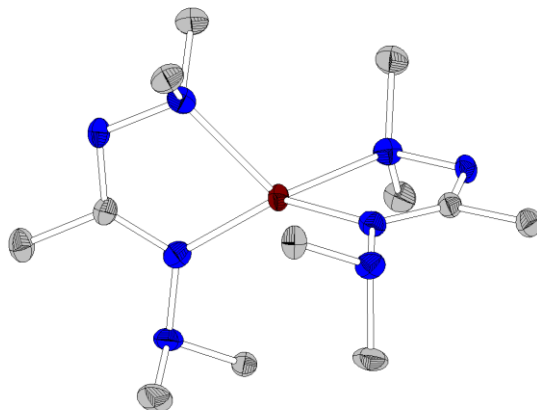
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.401$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.578$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(11)	4458(2)	1450(2)	8897(1)	29(1)	C(35)	4217(3)	4318(2)	6850(1)	43(1)
C(12)	3738(3)	879(2)	9395(1)	36(1)	C(36)	2609(3)	4188(2)	7795(2)	43(1)
C(13)	3888(3)	2140(2)	7236(1)	38(1)	N(11)	4575(2)	1146(1)	8214(1)	35(1)
C(14)	6028(3)	1295(2)	7245(1)	35(1)	N(12)	5193(2)	1776(1)	7749(1)	31(1)
C(15)	3861(3)	3221(2)	9826(1)	38(1)	N(13)	4978(2)	2200(1)	9146(1)	29(1)
C(16)	5924(3)	2400(2)	10499(1)	38(1)	N(14)	4614(2)	2422(1)	9889(1)	32(1)
C(21)	8872(2)	2219(2)	8224(1)	29(1)	N(21)	8042(2)	2806(1)	7828(1)	30(1)
C(22)	10342(2)	1935(2)	8071(1)	36(1)	N(22)	8702(2)	3268(1)	7276(1)	34(1)
C(23)	7834(3)	3144(2)	6501(1)	42(1)	N(23)	8176(2)	1916(1)	8772(1)	30(1)
C(24)	8764(3)	4143(2)	7487(1)	38(1)	N(24)	8884(2)	1228(1)	9210(1)	32(1)
C(25)	7791(3)	630(2)	9362(1)	39(1)	N(31)	7097(2)	3786(1)	9124(1)	31(1)
C(26)	9764(3)	1511(2)	9945(1)	37(1)	N(32)	8300(2)	4223(1)	9603(1)	33(1)
C(31)	6180(2)	4272(2)	8636(1)	29(1)	N(33)	5201(2)	3821(1)	8144(1)	31(1)
C(32)	6220(3)	5196(2)	8637(1)	35(1)	N(34)	4110(2)	4330(1)	7668(1)	34(1)
C(33)	9588(3)	3681(2)	9780(1)	42(1)	Cr(1)	6364(1)	2709(1)	8492(1)	26(1)
C(34)	7858(3)	4492(2)	10335(1)	42(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-eisen(II)
 ([Fe(bdma)₂], **78**)



Kristalldaten

C₁₂ H₃₀ Fe N₈
 $a = 14.4474(15)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1767.2(3)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.287$ Mg·m⁻³
 farbloses Plättchen

$M = 342.29$ g·mol⁻¹
 $b = 13.8629(10)$ Å
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.861$ mm⁻¹
 $0.14 \times 0.08 \times 0.05$ mm³

orthorhombisch, *Aba2*
 $c = 8.8236(6)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 736$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -17 \rightarrow 18$
 4516 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1007$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -17 \rightarrow 14$
 1809 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.8219$

$\theta = 2.82 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -11 \rightarrow 11$
 1043 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9818$

Verfeinerung

1809 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0471$
 $R_1 (I) = 0.1019$
 $Goof(F^2) = 0.822$
 $\chi = 0.13(4)$

1 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0712$
 $wR_2 (I) = 0.0819$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.432$ e·Å⁻³

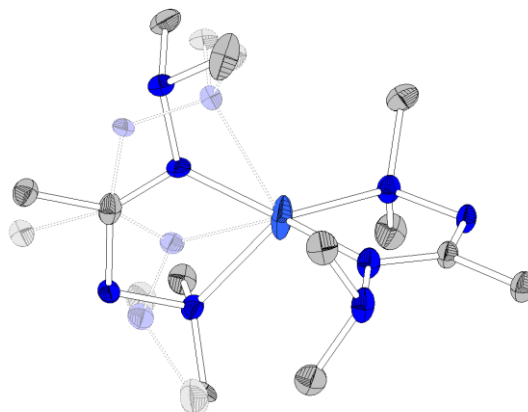
102 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.227$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch eine kristallographische Drehachse zum kompletten Molekül ergänzt wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe(1)	0	0	2006(1)	26(1)	C(2)	1969(4)	2270(4)	2717(6)	38(1)
N(1)	1818(4)	927(4)	1105(6)	30(1)	C(3)	1864(5)	-715(6)	853(7)	39(2)
N(2)	1256(3)	96(5)	622(4)	32(1)	C(4)	1135(4)	244(4)	-1019(5)	45(2)
N(3)	593(3)	1179(3)	2818(4)	32(1)	C(5)	-697(3)	1857(4)	4057(8)	32(1)
N(4)	301(3)	1789(4)	4039(6)	35(1)	C(6)	620(5)	1365(5)	5510(6)	49(2)
C(1)	1408(3)	1415(3)	2216(7)	27(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-cobalt(II)
 ([Co(bdma)₂], **79**)



Kristalldaten

C₁₂ H₃₀ Co N₈
 $a = 10.0204(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1779.57(10) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.289 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 rotes Plättchen

$M = 345.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 10.6368(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.972 \text{ mm}^{-1}$
 $0.44 \times 0.28 \times 0.1 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pmnb$
 $c = 16.6963(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 740$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -12 \rightarrow 11$
 26456 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0573$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -13 \rightarrow 13$
 2002 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.7313$

$\theta = 2.27 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 21$
 1554 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8323$

Verfeinerung

2002 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0611$
 $R_1 (I) = 0.0803$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.220$

6 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1181$
 $wR_2 (I) = 0.1241$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.453 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

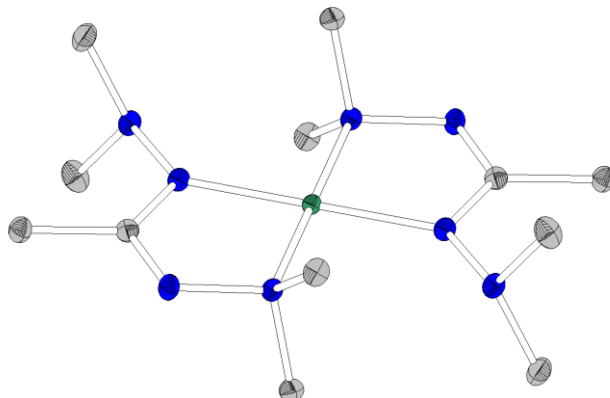
155 Parameter
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.161 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Einer der beiden Liganden kreuzt eine kristallographische Spiegelebene, daher sind zwei spiegelbildliche Orientierungen dieses Liganden zu jeweils 50% besetzt.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	7500	505(5)	5760(3)	27(1)	N(01)	7500	-348(4)	5187(2)	27(1)
C(02)	7500	-23(5)	6596(3)	33(1)	N(02)	7500	252(4)	4385(2)	28(1)
C(03)	6307(5)	-252(4)	3985(2)	45(1)	N(03)	7500	1744(4)	5627(2)	30(1)
C(05)	8675(5)	3300(4)	6336(2)	40(1)	N(04)	7500	2506(4)	6346(2)	35(1)
C(11)	7500	4475(5)	3737(3)	32(1)	N(11)	8965(7)	4397(6)	3769(4)	23(1)
C(12)	7133(7)	5747(6)	3499(4)	31(2)	N(12)	9370(7)	3092(6)	3955(4)	26(1)
C(13)	9638(11)	2512(9)	3163(5)	32(2)	N(13)	6824(6)	3505(5)	3910(3)	24(1)
C(14)	10480(20)	3200(30)	4404(19)	28(4)	N(14)	5437(7)	3774(8)	3744(4)	30(2)
C(15)	5035(11)	3074(10)	3031(6)	40(3)	Co(1)	7500	2209(1)	4505(1)	49(1)
C(16)	4460(40)	3390(30)	4420(20)	62(10)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-nickel(II)
 ([Ni(bdma)₂], **80**)



Kristalldaten

C₁₂H₃₀N₈Ni
 $a = 16.8868(9)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1657.65(14)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.383$ Mg·m⁻³
 gelbes Plättchen

$M = 345.15$ g·mol⁻¹
 $b = 5.8671(2)$ Å
 $\beta = 98.220(5)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.178$ mm⁻¹
 $0.45 \times 0.27 \times 0.06$ mm³

monoklin, $C2/c$
 $c = 16.9047(10)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 744$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $\theta = -21 \rightarrow 21$
 7320 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0862$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -7 \rightarrow 6$
 1758 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.6\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6666$

$\theta = 2.43 \rightarrow 26.72^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 21$
 1661 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0002$

Verfeinerung

1758 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0408$
 $R_1 (I) = 0.0505$
 $\text{Goof}(F^2) = 1.255$

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0920$
 $wR_2 (I) = 0.1140$

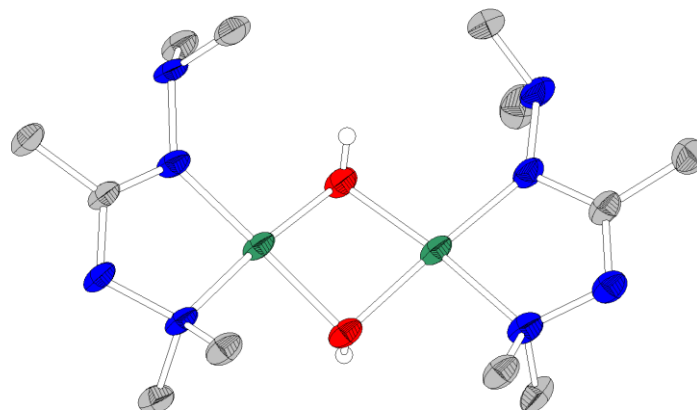
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.632$ e·Å⁻³ $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.711$ e·Å⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch eine Spiegelebene durch Ni1 komplettiert wird.

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	2500	2500	0	13(1)	C(2)	3194(1)	4903(3)	2349(1)	21(1)
N(1)	2085(1)	5067(2)	1332(1)	20(1)	C(3)	1405(1)	6319(3)	107(1)	22(1)
N(2)	1740(1)	4244(2)	532(1)	16(1)	C(4)	1071(1)	2739(3)	680(1)	22(1)
N(3)	3176(1)	3123(3)	976(1)	17(1)	C(5)	4013(1)	449(3)	1818(1)	27(1)
N(4)	3958(1)	2234(3)	1217(1)	19(1)	C(6)	4604(1)	3886(3)	1314(1)	26(1)
C(1)	2815(1)	4323(3)	1510(1)	17(1)					

Bis(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidinato- $\kappa^2 N, N''$)-(μ_2 -hydroxy)-dinickel(II)
 ([Ni(bdma)(μ -OH)]₂, **81**)



Kristalldaten

C₁₂ H₃₂ N₈ Ni₂ O₂
 $a = 12.6123(12)$ Å
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2023.6(3)$ Å³
 $D_{\text{calc}} = 1.437$ Mg·m⁻³
 oranges Plättchen

$M = 437.88$ g·mol⁻¹
 $b = 10.0723(5)$ Å
 $\beta = 92.086(7)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.882$ mm⁻¹
 $0.36 \times 0.15 \times 0.02$ mm³

monoklin, $P2_1/c$
 $c = 15.9402(12)$ Å
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 928$

Datensammlung

$T = 100(2)$ K
 $b = -15 \rightarrow 15$
 13549 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1480$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073$ Å
 $k = -12 \rightarrow 12$
 4297 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6378$

$\theta = 1.62 \rightarrow 26.79^\circ$
 $l = -20 \rightarrow 20$
 2495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.1167$

Verfeinerung

4297 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

0 Restraints
 227 Parameter
 (C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;
 (O)H-Atome mit CalcOH lok. u. mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{O})$ verf.

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0681$
 $R_1 (I) = 0.1097$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.871$

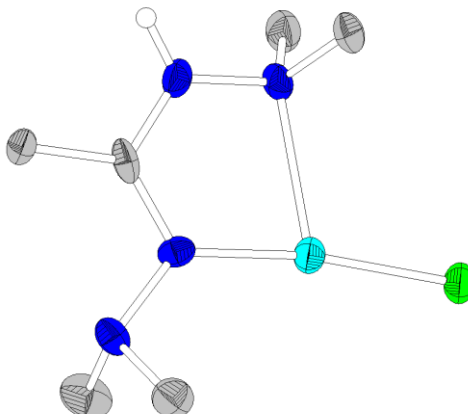
$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1593$
 $wR_2 (I) = 0.1740$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.239$ e·Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.326$ e·Å⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4901(6)	1705(7)	7110(4)	45(2)	N(01)	4272(4)	1543(5)	7774(3)	41(1)
C(02)	6033(5)	2180(8)	7219(4)	55(2)	N(02)	4675(5)	2143(7)	8535(3)	59(2)
C(03)	4756(7)	1204(10)	9214(4)	77(3)	N(03)	4564(5)	1445(6)	6352(3)	46(1)
C(04)	4044(7)	3328(9)	8727(5)	70(2)	N(04)	3446(5)	1116(5)	6365(3)	46(1)
C(05)	3261(6)	-120(7)	5881(4)	49(2)	N(11)	1077(4)	-1416(5)	9117(3)	39(1)
C(06)	2869(6)	2237(7)	5942(4)	53(2)	N(12)	1590(4)	-1411(5)	9934(3)	40(1)
C(11)	376(5)	-2414(6)	9014(3)	39(1)	N(13)	-91(4)	-2652(5)	8282(3)	40(1)
C(12)	79(6)	-3307(7)	9721(4)	47(2)	N(14)	336(4)	-1746(5)	7653(3)	38(1)
C(13)	2658(6)	-1847(7)	9886(4)	51(2)	O(1)	2261(4)	814(4)	8515(2)	43(1)
C(14)	1472(6)	-118(6)	10343(4)	47(2)	O(2)	1568(3)	324(4)	7096(2)	39(1)
C(15)	899(6)	-2569(6)	7041(4)	45(2)	Ni(1)	2914(1)	974(1)	7468(1)	38(1)
C(16)	-593(5)	-1114(6)	7225(4)	45(2)	Ni(2)	1310(1)	-491(1)	8139(1)	36(1)

Chlorido-(*N,N'*-bisdimethylaminoacetamidino- κ^2N,N'')-kupfer(I)
 ([CuCl(Hbdma)], **85**)



Kristalldaten

C₆ H₁₆ Cl Cu N₄

$a = 6.0939(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1127.3(3) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.433 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$

farbloses Plättchen

$M = 243.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 11.656(2) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 2.134 \text{ mm}^{-1}$

$0.33 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pbn2_1$

$c = 15.8713(17) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 504$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$b = -7 \rightarrow 6$

4297 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.1050$

Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -14 \rightarrow 13$

2278 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 100.0 \%$

$T_{\text{min}} = 0.6404$

$\theta = 2.57 \rightarrow 26.79^\circ$

$l = -20 \rightarrow 19$

1226 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9404$

Verfeinerung

2278 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0614$

$R_1 (I) = 0.1137$

$\text{Goof}(F^2) = 0.833$

$\chi = -0.01(5)$

1 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1363$

$wR_2 (I) = 0.1516$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.863 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

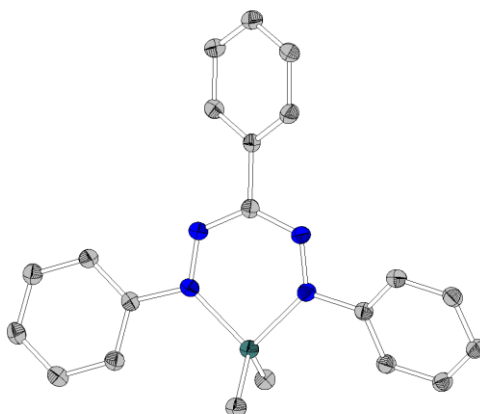
114 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.028 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	417(18)	9824(9)	7580(6)	37(3)	N(1)	708(13)	10232(8)	6804(5)	38(2)
C(2)	-1390(17)	10282(9)	8080(7)	41(3)	N(2)	2401(14)	9869(7)	6265(4)	36(2)
C(3)	1510(19)	9524(11)	5463(7)	49(3)	N(3)	1850(13)	8986(7)	7820(5)	34(2)
C(4)	4035(17)	10817(9)	6162(6)	42(2)	N(4)	1366(14)	8600(7)	8673(5)	39(2)
C(5)	530(20)	7415(10)	8580(8)	62(4)	Cl(1)	6644(4)	7710(2)	6358(2)	44(1)
C(6)	3370(18)	8602(10)	9144(7)	48(3)	Cu(1)	4029(2)	8461(1)	7062(1)	36(1)

(1,3,5-Triphenylformazanido- $\kappa^2 N, N''$)-dimethyl-aluminium(III)
 ([Al(tpf)Me₂], **87**)



Kristalldaten

C₂₁ H₂₁ Al N₄
 $a = 7.1385(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 3681.2(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.286 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
 dunkelblaue Nadel

$M = 356.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $b = 12.8158(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.122 \text{ mm}^{-1}$
 $0.44 \times 0.06 \times 0.06 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pcan$
 $c = 40.238(2) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1504$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -9 \rightarrow 8$
 16826 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0847$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -16 \rightarrow 16$
 3888 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.8 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.9625$

$\theta = 1.88 \rightarrow 26.71^\circ$
 $l = -50 \rightarrow 47$
 1978 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0024$

Verfeinerung

3888 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0409$
 $R_1 (I) = 0.0981$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.762$

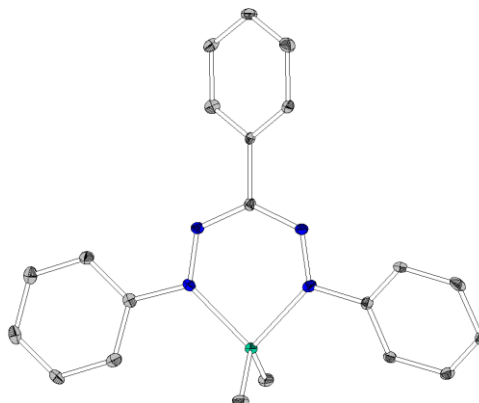
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0736$
 $wR_2 (I) = 0.0841$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.174 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

237 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.241 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2999(3)	2004(2)	1403(1)	32(1)	C(14)	2125(3)	1655(2)	540(1)	31(1)
C(2)	3022(3)	2990(2)	1598(1)	31(1)	C(15)	1945(3)	2701(2)	448(1)	35(1)
C(3)	2558(3)	3004(2)	1934(1)	37(1)	C(16)	1562(3)	2959(2)	124(1)	38(1)
C(4)	2548(3)	3933(2)	2113(1)	38(1)	C(17)	1341(3)	2192(2)	-119(1)	38(1)
C(5)	3029(3)	4857(2)	1955(1)	38(1)	C(18)	1507(3)	1154(2)	-28(1)	38(1)
C(6)	3494(3)	4853(2)	1625(1)	36(1)	C(19)	1902(3)	882(2)	299(1)	34(1)
C(7)	3502(3)	3933(2)	1444(1)	33(1)	C(20)	1192(3)	-1108(2)	904(1)	39(1)
C(8)	3681(3)	-602(2)	1679(1)	31(1)	C(21)	5634(3)	-432(2)	761(1)	41(1)
C(9)	3097(3)	-495(2)	2007(1)	35(1)	N(1)	3290(3)	1135(1)	1584(1)	32(1)
C(10)	3473(4)	-1281(2)	2233(1)	37(1)	N(2)	3418(3)	218(1)	1438(1)	32(1)
C(11)	4405(3)	-2180(2)	2131(1)	35(1)	N(3)	2650(3)	2130(1)	1078(1)	32(1)
C(12)	4932(3)	-2299(2)	1804(1)	35(1)	N(4)	2581(3)	1339(1)	870(1)	31(1)
C(13)	4573(3)	-1515(2)	1575(1)	34(1)	Al(1)	3234(1)	-106(1)	969(1)	33(1)

(1,3,5-Triphenylformazanido- κ^2N,N'')-dimethyl-gallium(III)
 ([Ga(tpf)Me₂], **88**)



Kristalldaten

C₂₁ H₂₁ Ga N₄
 $a = 7.1385(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 3681.2(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.440 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 violetttes Plättchen

$M = 399.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.8158(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 1.507 \text{ mm}^{-1}$
 $0.27 \times 0.14 \times 0.03 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, $Pcan$
 $c = 40.238(2) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1648$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -8 \rightarrow 5$
 16804 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1017$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -15 \rightarrow 16$
 3781 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 98.5 \%$
 $T_{\text{min}} = 0.7552$

$\theta = 4.54 \rightarrow 26.92^\circ$
 $l = -29 \rightarrow 46$
 2457 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9713$

Verfeinerung

3781 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0425$
 $R_1 (I) = 0.0857$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.894$

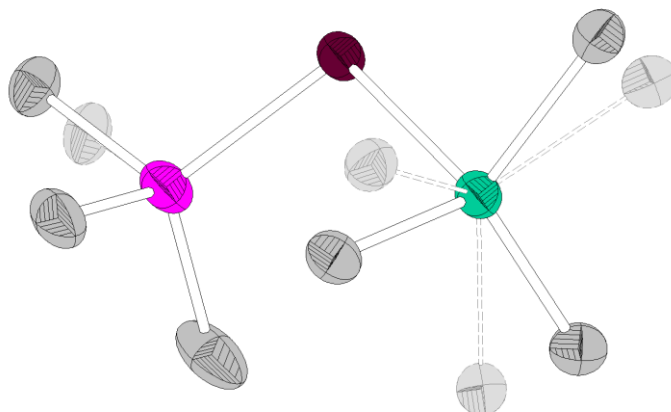
0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0692$
 $wR_2 (I) = 0.0775$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.469 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

237 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.503 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2962(4)	1984(2)	1402(1)	13(1)	C(14)	2131(4)	1656(2)	537(1)	14(1)
C(2)	2967(4)	2972(2)	1596(1)	13(1)	C(15)	1948(4)	2714(2)	448(1)	18(1)
C(3)	2467(5)	2985(2)	1930(1)	17(1)	C(16)	1576(4)	2972(2)	123(1)	20(1)
C(4)	2448(5)	3913(2)	2109(1)	22(1)	C(17)	1348(4)	2209(2)	-117(1)	21(1)
C(5)	2955(4)	4841(2)	1957(1)	20(1)	C(18)	1498(4)	1169(2)	-28(1)	19(1)
C(6)	3452(4)	4838(2)	1626(1)	19(1)	C(19)	1896(4)	890(2)	295(1)	19(1)
C(7)	3481(4)	3911(2)	1448(1)	18(1)	C(20)	1125(4)	-1131(2)	906(1)	21(1)
C(8)	3638(4)	-614(2)	1684(1)	14(1)	C(21)	5692(4)	-433(2)	766(1)	19(1)
C(9)	3061(5)	-500(2)	2011(1)	17(1)	N(1)	3240(4)	1118(2)	1584(1)	14(1)
C(10)	3424(5)	-1291(2)	2238(1)	21(1)	N(2)	3386(3)	199(2)	1446(1)	15(1)
C(11)	4342(4)	-2195(2)	2141(1)	19(1)	N(3)	2626(3)	2122(2)	1076(1)	13(1)
C(12)	4862(4)	-2318(2)	1814(1)	18(1)	N(4)	2565(3)	1338(2)	867(1)	14(1)
C(13)	4519(4)	-1533(2)	1582(1)	15(1)	Ga(1)	3228(1)	-156(1)	963(1)	14(1)

Trimethylphosphanselenido-trimethyl-gallium(III)

([GaMe₃(SePMe₃)], **96**)**Kristalldaten**C₆ H₁₈ Ga P Se $a = 6.2620(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 564.40(12) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.588 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 269.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $b = 10.3333(10) \text{ \AA}$ $\beta = 104.455(11)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 5.741 \text{ mm}^{-1}$ $0.21 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$ monoklin, $P2_1/m$ $c = 9.0076(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 268$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $\theta = -7 \rightarrow 7$

7254 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1119$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -13 \rightarrow 13$

1232 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 97.0 \%$ $T_{\text{min}} = 0.2341$ $\theta = 2.33 \rightarrow 26.77^\circ$ $l = -11 \rightarrow 11$ 830 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.4485$ **Verfeinerung**

1232 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0392$ $R_1 (I) = 0.0616$ $\text{Goof}(F^2) = 0.853$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0868$ $wR_2 (I) = 0.0904$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.129 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

69 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.518 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ **Kommentar:** Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene und ist daher zum Teil fehlgeordnet.**Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4002(19)	650(10)	3103(12)	47(2)	C(4)	1507(10)	3869(5)	-1400(8)	76(2)
C(1A)	2587(19)	1180(10)	2514(12)	47(2)	P(1)	3214(3)	2500	-1465(2)	50(1)
C(2)	7914(17)	2046(9)	4168(10)	46(2)	Ga(1)	4972(1)	2500	2844(1)	38(1)
C(3)	3756(19)	2972(9)	-3286(9)	47(3)	Se(1)	6258(1)	2500	277(1)	41(1)

Anhang: Überblick über die dargestellten Komplexe und deren Charakterisierungen.

Verbindung	Aggregatzustand	Bemerkung
Hbdma·HCl (6)	fest	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[BH ₃ (Hbdma)] (7)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch ¹ H- und ¹³ C-NMR sowie Kristallstrukturanalyse.
[BH ₃ {B(bdma)H ₂ }] (8)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturbestimmung.
[B(bdma)H ₂] (9)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, IR, und HR-EI-MS
[BF ₃ {B(bdma)F ₂ }-κN] (10)	fest	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse sowie Kristallstrukturanalyse. MS nicht möglich.
[Al(bdma)H(μ-H)] ₂ (11)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung erfolgt durch NMR, Elementaranalyse, IR, HR-EI-MS und Kristallstrukturanalyse
[Al(bdma)H(NH ^t Bu)] (12)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR und IR
[Al(bdma)(O ^t Bu) ₂] (13)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und IR
[Al(bdma)Me ₂] (14)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, EI-MS und Kristallstrukturanalyse.
[Al(bdma)(NMe ₂) ₂] (15)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisiert durch NMR und HR-EI-MS; Edukt <i>in situ</i> dargestellt aus AlCl ₃ und LiNMe ₂ .
[Al(bdma)Cl ₂] (16)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, Elementaranalyse, IR, HR-EI-MS, Kristallstrukturanalyse.
[Al(bdma)H(Cl)] (17)	fest	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, Elementaranalyse und IR
[Al(bdma) ₂ Cl] (18)	fest	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, Kristallstrukturanalyse.
[Ga(bdma)H ₂] (19)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung erfolgt durch NMR, Elementaranalyse, IR, HR-EI-MS und Kristallstrukturanalyse
[GaH ₃ {Ga(bdma)H ₂ }] (20)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, IR und Elementaranalyse
[Ga(bdma)Me ₂] (21)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, EI-MS und Kristallstrukturanalyse.
[Ga(bdma)(NMe ₂) ₂] (22)	flüssig, destilliert unzersetzt	Verbindung charakterisiert durch NMR, HR-EI-MS und IR; Elementaranalyse nicht möglich, Kristallstrukturbestimmung nicht gelungen; Edukt <i>in situ</i> dargestellt aus GaCl ₃ und LiNMe ₂ .
[Ga(bdma)(CH ₂ TMS) ₂] (23)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse und EI-MS; Kristallstrukturanalyse nicht gelungen. Edukt <i>in situ</i> dargestellt aus GaCl ₃ und 3 LiCH ₂ TMS
[Ga(bdma)Cl ₂] (24)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, Elementaranalyse, IR, HR-EI-MS, Kristallstrukturanalyse.
[Ga(bdma) ₂ Cl] (25)	fest	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, Kristallstrukturanalyse.
[In(bdma)Me ₂] (26)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, EI-MS und Kristallstrukturanalyse.
[In(bdma)I ₂] (27)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, Elementaranalyse, IR, HR-EI-MS, Kristallstrukturanalyse.

„fest“ = Bei Raumtemperatur ein Feststoff, Sublimationsversuche wurden *nicht* durchgeführt; „fest, sublimiert unzersetzt“ = Bei Raumtemperatur ein Feststoff, der sich unzersetzt sublimieren lässt; „flüssig, destilliert unzersetzt“: Bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit, die sich unzersetzt destillieren lässt; „fest, Zersetzung“: Bei Raumtemperatur ein Feststoff, der sich beim Sublimationsversuch zersetzt; „fest, sublimiert unter Zersetzung“: Bei Raumtemperatur ein Feststoff, der nach Sublimationsversuchen Verunreinigungen unbekannter Natur aufweist; „flüssig, destilliert unter Zersetzung“: Bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit, die nach Destillationsversuchen Verunreinigungen unbekannter Natur aufweist. Die Sublimationen bzw. Destillationen wurden üblicherweise im Temperaturbereich von 45-80 °C und im Druckbereich von 0.01-1000 mbar durchgeführt

[Al(Hmdma) ₂ H] (28)	fest	Charakterisierung durch NMR, Elementaranalyse, IR und Kristallstrukturanalyse
[Al(Hmdma)Me ₂] (29)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und IR
[Al(Hmdma) ₂ Me] (30)	fest	Charakterisierung durch NMR und Kristallstrukturanalyse
[Ga(Hmdma) ₂ H] (31)	fest	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR und Kristallstrukturanalyse
[Ga(Hmdma)Me ₂] (32)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR und HR-EI-MS
[In(Hmdma) ₂ Me] (33)	fest	Charakterisierung durch NMR
[Al(dama)Me ₂] (34)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und IR. Elementaranalyse nicht möglich. Vom Trimethylaluminiumaddukt [AlMe ₃ {Al(dama)Me ₂ }- κ N] konnte eine Kristallstruktur erhalten werden
[Ga(dama)Me ₂] (35)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, und IR. Elementaranalyse nicht möglich
[Ga(dama)(NMe ₂) ₂] (36)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und IR. Elementaranalyse nicht möglich
[In(dama)Me ₂] (37)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, Elementaranalyse, IR und Kristallstrukturanalyse
[BH ₃ {B(dapa)H ₂ }- κ N] (38)	fest	Charakterisierung durch NMR und IR. Produkt zeigt deutliche Verunreinigungen mit [B(dapa)H ₂] und B(O ^t Bu) ₃ , die sich nicht von 38 trennen ließen.
[Al(dapa)H(μ -H)] ₂ (39)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, Elementaranalyse, IR und Kristallstrukturanalyse
[Al(dapa)H(AlH ₄)] (40)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR und IR
[Al(dapa)Me ₂] (41)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, CHN, IR und Kristallstrukturanalyse
[GaH ₃ {Ga(dapa)H ₂ }- κ N] (42)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR und IR
[Ga(dapa)Me ₂] (43)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, CHN, IR und Kristallstrukturanalyse
[In(dapa)Me ₂] (44)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, CHN, IR und Kristallstrukturanalyse
Li(bdma) (45)	fest, Zersetzung	Synthese verläuft quantitativ; Verbindungen charakterisiert durch NMR, Elementaranalyse, IR und Derivatisierungen; MS nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung bisher nicht gelungen.
Na(bdma) (46)	fest, Zersetzung	Synthese verläuft quantitativ; Verbindungen charakterisiert durch NMR, Elementaranalyse, IR und Derivatisierungen; MS nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung bisher nicht gelungen.
K(bdma) (47)	fest, Zersetzung	Synthese verläuft quantitativ; Verbindungen charakterisiert durch NMR, Elementaranalyse, IR und Derivatisierungen; MS nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung bisher nicht gelungen.
[Mg(bdma) ₂] (48)	fest, Zersetzung	Charakterisierung erfolgt durch IR und NMR; MS nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung bisher nicht gelungen
[Si(bdma)Cl ₃] (49)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
TMS(bdma) (50)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, IR und Derivatisierung
[Ge(bdma)Cl ₃] (51)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Sn(bdma)(HMDS)] (52)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturbestimmung. HR-EI-MS nicht möglich.

Tabelle (Fortsetzung)

[Sn(bdma) ₂ (NMe ₂) ₂] (53)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR und Elementaranalyse; Kristallstrukturbestimmung nicht gelungen.
[Sn(bdma) ₂ Cl ₂] (54)	fest	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[As(bdma)Cl ₂] (55)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS (ausser für [As(bdma)Cl ₂]), IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Sb(bdma)Cl ₂] (56)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS (ausser für [As(bdma)Cl ₂]), IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Ti(bdma)(NMe ₂) ₃] (57)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch HR-EI-MS, NMR und IR; Elementaranalyse nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung nicht gelungen.
[Ti(bdma) ₂ Cl ₂] (58)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Ti(bdma)Cl ₃ py] (59)	fest, Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, und Kristallstrukturanalyse. MS nicht möglich.
[Zr(bdma) ₂ (NMe ₂) ₂] (60)	fest	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch HR-EI-MS und NMR; Produkt zeigt Verunreinigung durch [Zr(bdma) ₃ (NMe ₂)], Aufreinigung durch Sublimation oder Umkristallisation nicht möglich.
[Zr(bdma) ₂ Cl ₂] (62)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse (außer für [Hf(bdma) ₂ Cl ₂]) und Kristallstrukturanalyse.
[Hf(bdma) ₂ (NMe ₂) ₂] (63)	fest	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch HR-EI-MS und NMR; Produkt zeigt Verunreinigung durch [Zr(bdma) ₃ (NMe ₂)], Aufreinigung durch Sublimation oder Umkristallisation nicht möglich.
[Hf(bdma) ₂ Cl ₂] (65)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse (außer für [Hf(bdma) ₂ Cl ₂]) und Kristallstrukturanalyse.
[HfCl ₄ (Hbdma)py] (66)	fest	Charakterisiert durch Kristallstrukturbestimmung, IR und NMR
[VO(bdma)(OEt) ₂] (67)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, EI-MS und IR; Elementaranalyse nicht möglich; Kristallstrukturbestimmung nicht gelungen.
[V(bdma) ₃] (68)	fest	Charakterisierung durch HR-EI-MS, Elementaranalyse, IR und Kristallstrukturanalyse.
[Nb(N ⁱ Bu)Cl ₃ (Hbdma)] (69)	fest, Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR und, Elementaranalyse; ESI-MS nicht möglich, EI-MS zeigt die Eliminierung von HCl, dadurch Detektion der Signale von [Nb(N ⁱ Bu)(bdma)Cl ₂]
[Nb(bdma)Cl ₄] (70)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, EI-MS und Kristallstrukturanalyse.
[Ta(bdma)(NMe ₂) ₄] (71)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS; Produkt zeigt Verunreinigungen durch [Ta(MeNCH ₂ NMe ₂)(NMe ₂) ₄], Aufreinigung durch Sublimation oder Umkristallisation nicht möglich.
[Ta(N ⁱ Bu)(bdma)(NEt ₂) ₂] (72)	flüssig, destilliert unter Zersetzung	Reindarstellung nicht gelungen; Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS; Aufreinigung durch Sublimation oder Umkristallisation nicht möglich.
[Ta(N ⁱ Bu)Cl ₃ (Hbdma)] (73)	fest, Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse; ESI-MS nicht möglich, EI-MS zeigt die Eliminierung von HCl, dadurch Detektion der Signale von [Ta(N ⁱ Bu)(bdma)Cl ₂]

Tabelle (Fortsetzung)

[Ta(bdma)Cl ₄] (74)	fest, sublimiert unter Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse, EI-MS und Kristallstrukturanalyse.
[Cr(bdma) ₃] (75)	fest	Charakterisierung durch HR-EI-MS, Elementaranalyse, IR und Kristallstrukturanalyse.
[W(N ⁱ Bu) ₂ (bdma)Cl] (76)	flüssig, destilliert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR.
[Mn(bdma) ₂] (77)	fest, Zersetzung	Charakterisierung durch IR, Elementaranalyse und negative Halogenidbestimmung
[Fe(bdma) ₂] (78)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Co(bdma) ₂] (79)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Ni(bdma) ₂] (80)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Ni(bdma)(μ-OH)] ₂ (81)	fest	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und Kristallstrukturanalyse
[Zn(bdma) ₂] (82)	fest, sublimiert unzersetzt	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse.
[Zn(bdma)Cl] (83)	fest	Charakterisierung durch HR-EI-MS, Elementaranalyse und IR
[Pd(bdma) ₂] (84)	fest	Charakterisierung durch NMR, HR-EI-MS und IR.
[CuCl(Hbdma)] (85)	fest, Zersetzung	Charakterisiert durch NMR, IR, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse; MS nicht möglich

Tabelle (Fortsetzung)